



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

JONI KALLIOKOSKI

Nanohiukkasten varaustehokkuuden kasvattaminen veden kondensaatiokasvun avulla

Diplomityö

Tarkastaja: prof. Jorma Keskinen

Tarkastaja ja aihe hyväksytty

Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 3.6.2015

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

KALLIOKOSKI, JONI: Nanohiukkasten varaustehokkuuden kasvattaminen veden kondensaatiokasvun avulla

Diplomityö, 57 sivua

Marraskuu 2015

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Jorma Keskinen

Avainsanat: nanohiukkanen, varautuminen, kondensaatiokasvu, varausluku

Reaaliaikaisissa aerosolimittalaitteissa hiukkasten detektointi tapahtuu usein sähköisesti mittaamalla varautuneista hiukkasista syntynyt virta, josta voidaan laskea hiukkasten lukumääräpitoisuus. Nanohiukkasten kohdalla pienten pitoisuuksien mittaamisessa haasteita aiheuttaa perinteisten varausmenetelmien tehottomuus pienille hiukkasille. Pieni keskimääräinen varaus johtaa siihen, että hiukkasten lukumääräpitoisuuden on oltava suuri, jotta saadaan elektrometrien kohinasta selvästi erottuva signaali.

Tämän diplomityön tarkoituksena oli kehittää veden kondensaatiokasvuun perustuva varauslaitteisto, jolla saataisiin nanohiukkasille suurempi varaus kuin perinteisillä menetelmillä. Menetelmässä nanohiukkaset ensin kasvatetaan kondensoimalla hiukkasten pinnalle vettä, jolloin niiden koko kasvaa yli mikrometrin kokoiseksi. Tämän jälkeen hiukkaset varataan koronapurkauksen avulla kasvaneina, jolloin ne saavat suuremman kokonsa vuoksi huomattavasti suuremman varauksen. Lopuksi hiukkaset kuivataan alkuperäiseen kokoonsa.

Kehitettyä varauslaitteistoa karakterisoitiin laboratoriossa tuotetuilla dioktyyli sebakaatti hiukkasilla. Laitteistolla tuotetut varausluvut olivat noin 1-2 kertaluokkaa suurempia kuin perinteisellä koronavaraajalla saadut varausluvut. 60 nm, 100 nm ja 200 nm hiukkasille saatiin varausluvut 250, 320 ja 600. Kasvatuslaitteiston parametreja muuttamalla pystyttiin säätämään hiukkasen saamaa varausta. Laitteistolla saadut varausluvut olivat hyvin suuria, mikä mahdollistaa sähköisen detektoinnin pienilläkin hiukkaspitoisuuksilla. Haittapuolena havaittiin suuret hiukkashäviöt sekä joissakin tapauksissa Rayleigh'n rajan ylittyminen.

Tulokset osoittivat, että menetelmällä on potentiaalia auttaa parantamaan nanohiukkasten sähköisten mittausten laatua. Varauslaitteistolle tulee kuitenkin tehdä vielä rakenteellisia muutoksia, joilla Rayleigh'n rajan ylittyminen saadaan estettyä sekä hiukkashäviöitä pienennettyä.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

KALLIOKOSKI, JONI: Improving nanoparticle charging efficiency by water condensational growth

Master's of Science Thesis, 57 pages

November 2015

Major: Engineering Physics

Examiner: Professor Jorma Keskinen

Keywords: nanoparticle, charging, condensational growth, number of elementary charges

Aerosol particle detection in real-time aerosol instruments is often done by measuring current produced by charged particles from which particle number concentration can be calculated. The inefficiency of traditional charging methods for nanoparticles inhibits measuring nanoparticle number concentration with electrical methods when concentration is low. Nanoparticle number concentration must be high to achieve measureable current with an electrometer due to low number of elementary charges per nanoparticle.

The purpose of this thesis was to develop nanoparticle charging apparatus based on water condensational growth which produces higher charge levels than traditional charging methods. In this method nanoparticles are first grown to over micrometer sized droplets by condensing water vapour onto the surface of nanoparticles. After this the grown particles are charged by using corona discharge. After the charging particles are dried to their original size.

The charging apparatus was characterized with dioctyl sebacate particles produced in the laboratory. Charge levels obtained with the apparatus were 1-2 orders of magnitude larger than those obtained with traditional corona charger. The measured number of elementary charges per particle were 250, 320 and 600 for 60 nm, 100 nm and 200 nm particles, respectively. The apparatus enables controlling the charge levels by changing the operational parameters. The charge levels obtained with the apparatus were very high which enables the measurement of low concentration nanoparticles with electrical methods. The drawbacks of high charge levels were that Rayleigh limit was exceeded in some cases and large particle losses.

Results showed that the method has potential to improve the electrical measurement of nanoparticles. Modifications to the apparatus are though needed to not exceed Rayleigh limit and to lower particle losses.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella, aerosolifysiikan laboratoriossa osittain CLEENin MMEA-ohjelmassa.

Ensimmäisenä haluan kiittää työni ohjaajaa, professori Jorma Keskistä mielenkiintoisista ja haastavista työmahdollisuuksista aina ensimmäisestä kesätyöpäivästä saakka sekä diplomityöni ohjauksesta. Haluan myös kiittää tekniikan tohtori Jaakko Yli-Ojanperää ja diplomi-insinööri Antti Rostedtia saamistani opeistani niin hiukasmittausten kuin laiteprotoilun parissa. Huonetoveriani, tekniikan tohtori Sampo Saarta haluan kiittää mukavasta huoneseurasta ja tuloksekkaallisista keskusteluista. Lisäksi haluan kiittää koko aerosolifysiikan laboratorion väkeä niin mukavista keskusteluista kahvihuoneessa kuin yhteisistä projekteista. Erityiskiitokset haluan antaa Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan työpajan henkilöstölle, joka rakensi monta osaa tässä diplomityössä esiintyneistä laitteista.

Vanhempiani ja sisaruksiani haluan kiittää tukemisesta näiden vuosien aikana. Kiitokset kuuluvat myös ystäväilleni, jotka ovat tuoneet tasapainoa arkisen puurtamisen lomaan. Lopuksi haluan erityisesti kiittää rakasta Annukkaani vahvasta tsemppaamisesta ja mahtavista hetkistä työn ulkopuolella.

Tampereella 26. Marraskuuta 2015

Joni Kalliokoski

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Teoria	3
2.1 Aerosolihiukkasten liike sähkö- ja virtauskentässä	3
2.2 Aerosolihiukkasten varautuminen	5
2.2.1 Diffuusiovarautuminen	5
2.2.2 Kenttävarautuminen	6
2.2.3 Yhdistetty varautuminen	7
2.2.4 Varausjakauma	8
2.2.5 Varautumiseen vaikuttavat tekijät	9
2.2.6 Varautumisen rajat	10
2.3 Koronavaraaja	12
2.3.1 Koronapurkaus	12
2.3.2 Koronavaraajien ominaisuudet	14
2.4 Aerosolihiukkasten kasvaminen kondensaatiolla	16
2.4.1 Kylläinen höyrynpaine ja saturaatiosuhde	16
2.4.2 Kelvin-yhtälö	17
2.4.3 Köhler-käyrä	18
2.4.4 Hiukkasen kasvunopeus kondensaatiolla	18
2.4.5 Latentin lämmön vaikutus hiukkasen kasvunopeuteen	21
2.4.6 Hiukkasten haihtuminen	22
2.4.7 Kondensaatiokasvuun vaadittavan supersaturaation tuottaminen	23
3. Aerosolimittalaitteita	27
3.1 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto	27
3.2 Faradayn kuppi elektrometri aerosolimittalaitteena ja koronavaraajan kalibroinnissa	29
3.3 Koronavaraajaa hyödyntäviä aerosolimittalaitteita	31
3.4 Kondensaatiokasvua hyödyntäviä aerosolimittalaitteita	33
4. Veden kondensaatiokasvuun perustuva varauslaitteisto	34
4.1 Laitteiston suunnittelu	34
4.2 Kasvatustilalaitteisto	36
4.3 Koronavaraaja ja ioniloukku	37
5. Mittaukset	39
5.1 Differentiaalinen hiukkaskokoluokittelija hiukkasen varausjakauman määrittämisessä	39

5.2	Liikkuvuusanalysointilaitteiden kalibrointi	40
5.3	Varauslaitteiston karakterisoinnin mittausjärjestelyt	42
5.4	Karakterisointimittausten data-analyysi	43
5.5	Karakterisointimittausten tulokset	44
5.5.1	Tulokset vakioasetuksilla	44
5.5.2	Tilavuusvirtauksen vaikutus	48
5.5.3	Initiaattorin lämpötilan vaikutus	49
5.6	Lukumääräpitoisuuden detektorajan tarkastelu	50
6.	Yhteenveto	52
	Lähteet	54

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Latinalaiset symbolit

A_p	hiukkasen pinta-ala
B	hiukkasen mekaaninen liikkuvuus
C_c	liukukorjauskerroin
C_D	vastuskerroin
\bar{c}_i	ionin keskimääräinen nopeus
d_b	hiukkasen liikkuvuushalkaisija
d_p	hiukkasen halkaisija
DR	laimennussuhde
D_{vap}	höyrymolekyylin diffuusiokerroin
E	sähkökentän voimakkuus
e	alkeisvaraus
E_{max}	spontaaniin varauksen purkuun tarvittava sähkökentän voimakkuus
F_D	ilmanvastusvoima
F_E	sähköinen voima
H	latentti lämpö
i	yhden suolamolekyylin dissosiaatiossa syntynyt ionien määrä
I_k	laitteen k virta
J_{vap}	höyrymolekyylien nettovirta hiukkaseen
k_b	Boltzmannin vakio
K_E	Coulombin vakio
k_{ilma}	ilman lämmönjohtavuus
k_k	kalibrointikerroin
Kn	Knudsenin luku
k_p	hiukkasen lämmönjohtavuus
L	DMA:n analyysiosan pituus
Le	Lewisin luku
M	moolimassa
M_s	suolan moolimassa
m_s	hiukkasessa olevan suolan määrä
M_{vap}	höyrymolekyylin moolimassa
m_{vap}	höyrymolekyylin massa
\bar{n}	keskimääräinen varausluku
n	varausluku
N_A	Avogadron vakio
\bar{n}_d	keskimääräinen varausluku diffuusiovarautumisella

$\overline{n_f}$	keskimääräinen varausluku kenttävarautumisella
N_i	ionien lukumääräpitoisuus
n_i	ainemäärä kaasukomponetille i
N_{in}	sisäänmenon lukumääräpitoisuus
n_{max}	hiukkasen suurin mahdollinen varausluku
N_n	n:sti alkeisvarattujen hiukkasten lukumääräpitoisuus
N_0	varaamattomien hiukkasten lukumääräpitoisuus
n_0	hiukkasen varausluku alussa
N_{out}	ulostulon lukumääräpitoisuus
n_R	Rayleigh'n raja
n_s	hiukkasen saama saturaatiovaraus kenttävarautumisella
N_{vap}	hörymolekyylien lukumääräpitoisuus
P	paine
p	osapaine
p_i	osapaine kaasukomponetille i
p_d	höyryn osapaine hiukkasen pinnalla
p_∞	höyryn osapaine kaukana hiukkasesta
Pn	Pn-luku
p_s	kylläinen höyrynpaine
p_{ws}	veden kylläinen höyrynpaine
Q_k	laitteen k tilavuusvirtaus
Q_a	DMA:n aerosolivirtaus
Q_{ex}	DMA:n poistoilmavirtaus
Q_s	DMA:n näytevirtaus
Q_{sh}	DMA:n suojailmavirtaus
\dot{Q}	lämpöteho
R	kaasuvakio
R_1	DMA:n analyysiosan sisäsäde
R_2	DMA:n analyysiosan ulkosäde
Re_p	Reynoldsin luku
S_R	saturaatiosuhde
t	aika
T	lämpötila
T_d	hiukkasen pintalämpötila
T_∞	ympäristön lämpötila
U	DMA:n analyysiosan jännite
V	virtausnopeus
v	hiukkasen tilavuus
n_i	kaasun tilavuus

V_{TE}	terminaalinopeus sähkökentässä
v_{vap}	hörymolekyylin tilavuus
Z	hiukkasen sähköinen liikkuvuus
z	törmäävien hörymolekyylien virta pinta-alaa kohden
Z_i	ionin sähköinen liikkuvuus
N_{tot}	hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus
Z_{reuna}	DMA:n läpäisykolmion reunan sähköinen liikkuvuus
Z^*	DMA:n läpäisykolmion keskikohdan sähköinen liikkuvuus

Kreikkalaiset symbolit

α_1	yhdesti varatuneiden hiukkasten varautumistodennäköisyys
α_c	kondensaatiokerroin
α_g	kaasun terminen diffusiviteetti
ϵ	varautumistehokkuus
ϵ_r	suhteellinen permittiivisyys
η	dynaaminen viskositeetti
$\eta(d_p, n)$	takertumiskerroin
γ	pintajännitys
λ_g	kaasun vapaa matka
λ_v	hörymolekyylin vapaa matka
ϕ	Fuchs-Sutugin korjauskerroin
ρ	tiheys
ρ_g	kaasun tiheys
ρ_{vap}	hörymolekyylin tiheys nesteinä

Lyhenteet

CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto
DMPS	Differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija
DOS	dioktyyli sebakaatti
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori
EMS	Electrical-sensing Mobility Spectrometer
FCAE	Faradayn kuppi aerosoliektrometri
SCAR	Single Charge Aerosol Reference
SMPS	Skannaava liikkuvuuskokoluokittelija

1. JOHDANTO

Aerosoli on kaasun ja siinä leijuvien kiinteiden ja nestemäisten aerosolihiukkasten monifaasisysteemi. Aerosolihiukkasten kokoskaala on hyvin suuri muutamista nanometreistä aina useiden kymmenien mikrometrien kokoluokkaan. Ilmakehässä aerosolihiukkaset vaikuttavat muun muassa pilvien muodostukseen ja Maan energiataseeseen. Tutkimukset ovat osoittaneet, että ilmakehässä olevilla hiukkasilla on merkittäviä terveydellisiä vaikutuksia. Pienhiukkasten määrän kasvu on yhdistetty lisääntyneisiin sydän-, keuhko- ja verisuonitautien sekä allergioiden määrään. (Pöschl 2005; Hoek *et al.* 2013) Lelieveld *et al.* (2015) arvioivat, että ilmansaasteet aiheuttavat vuositasolla n. 3.3 miljoonaa ennen aikaista kuolemaa. Aerosolihiukkasten ominaisuuksilla on merkittävä vaikutus siihen millaisia ilmastollisia ja terveydellisiä vaikutuksilla niillä on, jonka vuoksi aerosolien mittaaminen on tärkeää. Merkittäviä tekijöitä ovat hiukkasten pitoisuus, koko, rakenne ja kemiallinen koostumus. (Pöschl 2005)

Hiukkasten sähköinen mittaus tapahtuu monissa reaaliaikaisissa aerosolimittalaitteissa mittaamalla varautuneista hiukkasista syntyvä virta elektrometrillä. Elektrometrillä mitattava virta riippuu hiukkasen keskimääräisestä varauksesta ja lukumääräpitoisuudesta sekä laitteen tilavuusvirtauksesta. Jotta elektrometrin signaalista voidaan laskea hiukkasten lukumääräpitoisuus, täytyy hiukkasille saada tunnettu varaustila. Tämä voidaan saavuttaa varaamalla hiukkaset esimerkiksi koronavaraajan synnyttämässä ionipilvessä, jolloin hiukkasten saama varaustila voidaan varaajan kalibroinnin jälkeen ennustaa hiukkaskoon funktiona riippumatta hiukkasen alkuperäisestä varauksesta. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Jotta luotettavia mittauksia voidaan tehdä, täytyy hiukkasista saada selvästi elektrometrin kohinasta erottuva virta. Näin ollen elektrometrin kohina rajoittaa pienintä mitattavaa hiukkaslukumääräpitoisuutta. Detektorajaa voidaan pienentää joko kasvattamalla hiukkasten keskimääräistä varausta tai laitteen tilavuusvirtausta. Tilavuusvirtausta ei voida kasvattaa rajatta vaan ylärajan määrää sovelluskohteesta riippuva suurin mahdollinen näytteenottovirtaus sekä koronavaraajan ja mittalaitteiden toiminta. Esimerkiksi sähköisessä alipaineimpaktorissa (ELPI, Keskinen *et al.* (1992)) impaktoriasteiden katkaisukohdat muuttuvat tilavuusvirtauksen funktiona. Jos tilavuusvirtausta ei voi muuttaa eikä elektrometrien kohinaa pystytä laskemaan, niin ainoana ratkaisuna detektorajan laskemiseen on keskimääräisen varausluvun

kasvattaminen.

Nanohiukkasten kohdalla ongelmia sähköisessä detektoinnissa aiheuttaa niiden koronavaraajassa saama pieni varaus, jolloin detektioraja jää suureksi. Useita erilaisia koronavaraajia on kehitetty parantamaan nanohiukkasten keskimääräistä varausta. (Intra ja Tippayawong 2009) Koronavaraajalla saadulla varauksella on kuitenkin fundamentaalit rajansa eikä sitä voida kasvattaa tiettyä rajaa suuremmaksi. Tämä johtuu siitä, että hiukkasten varautuminen on verrannollinen hiukkasen kokoon ja pienillä hiukkaskoilla varautuminen heikkenee voimakkaasti. (Suh *et al.* 2005)

Suh *et al.* (2005) ovat kehittäneet edellä mainittuun ongelmaan ratkaisun manipuloimalla hiukkasen kokoa ennen varautumista. Heidän varauslaitteistossaan nanohiukkaset kasvatetaan ensin suuremmiksi kondensoimalla etyleeniglykolia hiukkasten pinnalle, jonka jälkeen hiukkaset varataan kasvaneina koronavaraajassa. Hiukkaset saavat tällöin suuremman kokonsa vuoksi suuremman varauksen. Lopuksi hiukkasten pinnalle kondensoitunut etyleeniglykoli haihdutetaan pois, jolloin lopputuloksena saadaan alkuperäisiä nanohiukkasia, joilla on huomattavasti suurempi varaus kuin jos ne olisi varattu kasvattamattomina. Menetelmällä mitatut varausluvut olivat kertaluokan suurempia kuin koronavaraajilla saadut, mikä tarkoittaa sitä, että kyseisellä menetelmällä voidaan laskea lukumääräpitoisuuden detektiorajaa kertaluokalla. Menetelmän haittapuolena on se, että kasvatusaine on myrkyllinen, mikä estää toksikologisten tutkimusten tekemisen mitatusta aerosolista. Lisäksi hiukkasten ominaisuudet saattavat muuttua nesteessä, joten ilmakehäsovelluksia ajatellen hyvä kasvatusaine olisi vesi, koska hiukkaset ja vesi vuorovaikuttavat keskenään ilmakehässä. Han *et al.* (2008) ovat käyttäneet samaa menetelmää hiukkasten varausluvun kasvattamiseen, mutta heidän laitteistossaan kasvatusaineena on käytetty vettä. Huonona puolena tässä laitteistossa on se, että ulostulon kastepiste on hyvin suuri. Tämä tarkoittaa sähköisten mittalaitesovellusten kannalta ongelmia, sillä ulostulossa olevasta vedestä on päästävä eroon, jotta se ei kondensoidu laitteisiin.

Tämän diplomityön tavoitteena on kehittää edellä mainittuun menetelmään perustuva vettä kasvuaineena käyttävä nanohiukkasten varauslaitteisto ja karakterisoida sen toimintaa laboratoriokokein. Vesikasvatuksen osalta tavoitteena on käyttää uusimpia Lewis ja Hering (2013) ja Hering *et al.* (2014) esittelemiä kehitysaskelia veden kasvatukseen liittyen, joilla kasvatus saadaan tehtyä mahdollisimman suorituskkyisesti ja ulostulon kastepiste laskettua huoneenlämpötilaa alemmas, jolloin kondenssivedestä ei tule ongelmaa. Työn alussa käsitellään aerosolihiukkasten varautumisen ja kondensaatiokasvun teoriaa sekä menetelmiä hiukkasten kasvattamiseksi. Lisäksi työssä esitellään lyhyesti aerosolimittalaitteita, jotka hyödyntävät hiukkasten varautumista ja kondensaatiokasvua. Kappaleessa 4 esitellään työssä kehitetty varauslaitteisto, jonka jälkeen työssä tehdyt mittaukset tuloksineen esitellään kappaleessa 5.

2. TEORIA

2.1 Aerosolihiukkasten liike sähkö- ja virtauskentässä

Tarkastellaan pyöreeä aerosolihiukkasta, jolla on n :n alkeisvarauksen e suuruinen varaus, kun hiukkanen joutuu sähkökenttään \vec{E} , niin siihen kohdistuu sähköinen voima F_E , joka voidaan laskea seuraavasti (Flagan 2011)

$$F_E = neE, \quad (2.1)$$

missä E on sähkökentän voimakkuus. Jos hiukkanen muodustuvine sähkökenttineen on ilmassa, niin tällöin hiukkaseen kohdistuu myös ilmanvastusvoima \vec{F}_D . Vastusvoiman suuruus riippuu siitä onko virtaus laminaaria vai turbulenttia hiukkasen ohi. Virtauksen turbulenttisuus voidaan karakterisoida Reynoldsin luvun avulla, joka on tässä tapauksessa (Kulkarni *et al.* 2011)

$$Re_p = \frac{\rho_g V d_p}{\eta}, \quad (2.2)$$

missä ρ_g on hiukkasen ohi virtaavan kaasun tiheys, V on hiukkasen nopeus, d_p on hiukkasen halkaisija ja η on kaasun dynaaminen viskositeetti.

Jos Reynoldsin luku on paljon pienempi kuin yksi ($Re_p \ll 1$), niin virtaus on laminaaria. Tällöin pyöreeä hiukkaseen kohdistuva viskoosi vastusvoima saadaan ratkaistua Navier-Stokesin yhtälöstä inertiatermi poisjättämällä. Ratkaisun on ensimmäisen kerran esittänyt Stokes vuonna 1851 ja vastusvoimaa voidaan laskea Stokesin yhtälöstä (Kulkarni *et al.* 2011)

$$F_d = 3\pi\eta V d_p \quad (Re_p < 0.1), \quad (2.3)$$

missä V on hiukkasen ja kaasun suhteellinen virtausnopeus. Jos virtaus on turbulenttia ($Re_p \gg 1$), niin vastusvoima voidaan laskea pyöreeälle hiukkaselle seuraavasti

$$F_D = \frac{\pi}{8} C_d \rho_g V^2 d_p^2, \quad (2.4)$$

missä C_d on Reynoldsin luvusta riippuva vastuserroin (engl. drag coefficient). Sto-

kesin laista nähdään, että laminaarissa virtauksessa vastuskerroin on

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \quad (Re_p < 0.1). \quad (2.5)$$

Vastuskertoimelle löytyy useita empiirisiä lausekkeitä turbulentissa tapauksessa, joista mainittakoon (Kulkarni *et al.* 2011)

$$C_d = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.0196 Re_p) \quad (0.1 \leq Re_p < 5) \quad (2.6)$$

ja

$$C_d = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.158 Re_p^{\frac{2}{3}}) \quad (5 \leq Re_p < 1000). \quad (2.7)$$

Knudsenin luku Kn määrää minkälainen vastusvoiman tarkka muoto on ja se on määritelty seuraavasti (Kulkarni *et al.* 2011)

$$Kn = \frac{2\lambda_g}{d_p}, \quad (2.8)$$

missä λ_g on kaasun vapaa matka. Stokesin yhtälössä oletetaan, että hiukkasen koko on niin suuri, että hiukkasen voidaan olettaa olevan jatkumoalueella ($Kn \ll 1$). Jos hiukkanen on vapaalla molekyylialueella ($Kn \gg 1$), niin hiukkanen pääsee liukumaan kaasumolekyylien välissä ennen törmäystä toiseen molekyylin. Tämä johtaa siihen, että hiukkasella on suurempi nopeus sekä pienempi vastusvoima kuin Stokesin laista saatava. Stokesin lakiin voidaan lisätä ns. liukukorjauskerroin C_c , jolloin saadut tulokset ottavat huomioon edellämäinitun hiukkasen liukumisen kaasumolekyylien välissä. Liukukorjauskertoimella korjattu Stokesin laki voidaan siis lausua seuraavasti (Kulkarni *et al.* 2011)

$$F_D = \frac{3\pi\eta V d_p}{C_c}. \quad (2.9)$$

Liukukorjauskertoimelle yleinen empiirinen sovite on (Allen ja Raabe 1985)

$$C_c = 1 + Kn \left[\alpha + \beta \exp \left(-\frac{\gamma}{Kn} \right) \right], \quad (2.10)$$

missä α , β ja γ ovat empiirisiä sovitusparametreja. Kiinteille hiukkasille ilmalle NTP-olosuhteissa vapaalla matkalla 66.4 nm parametrien empiiriset arvot ovat $\alpha = 1.142$, $\beta = 0.558$ ja $\gamma = 0.999$. (Allen ja Raabe 1985)

Kun hiukkanen on sähkökentässä, niin ilmanvastusvoima ja sähköinen voima ovat eri suuntaisia. Oletetaan, että hiukkanen on saavuttanut sähkökentässä terminaalinopeuden eli nopeuden, jolloin sähköinen voima ja ilmanvastusvoima ovat yhtä suuria ja hiukkasen kiihtyvyys on nolla. Tällöin terminaalinopeus sähkökentässä V_{TE}

saadaan ratkaistua yhtälöstä

$$neE - \frac{3\pi\eta V_{TE}}{d_p} C_c = 0, \quad (2.11)$$

josta ratkaisuksi saadaan

$$V_{TE} = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_b} E = ZE, \quad (2.12)$$

missä d_b on hiukkasen ns. liikkuvuushalkaisija ja Z on hiukkasen sähköinen liikkuvuus, joka on määritelty seuraavasti (Flagan 2011)

$$Z = neB = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_b}, \quad (2.13)$$

missä B on hiukkasen mekaaninen liikkuvuus. Jos hiukkasilla on sama liikkuvuushalkaisija ja varausluku, niin niillä on sama sähköinen liikkuvuus vaikka hiukkasten morfologia poikkeaisi toisistaan. Terminaalinopeus sähkökentässä on suoraan verrannollinen sähkökentän voimakkuuteen sähköisen liikkuvuuden ollessa verrannollisuustekijä. (Flagan 2011) Sähköisen liikkuvuuden määritelmästä nähdään, että hiukkasen varausluku voidaan määrittää, jos hiukkasen liikkuvuushalkaisija ja sähköinen liikkuvuus voidaan mitata.

2.2 Aerosolihiukkasten varautuminen

Kun aerosolihiukkaset ovat kulkeutuneet unipolaarisen ionipilven läpi, niin osa hiukkasista varautuu ja syntyy varausjakauma, joka on riippuvainen hiukkaskoosta. Unipolaarisuudella tässä tapauksessa tarkoitetaan sitä, että ionipilvessä on vain joko positiivisia tai negatiivisia ioneja, mutta ei molempia polariteetteja samaan aikaan. Tässä luvussa tarkastellaan millaisia varausmekanismeja esiintyy ja miten ne vaikuttavat hiukkasten ionipilvessä saamaan varauslukuun. Varausmekanismeille on kehitetty lukuisia varautumisteorioita, mutta niiden tarkempi käsittely on tämän työn aihealueen ulkopuolella. Lisätietoa varautumisteorioista voi lukea kandidaatintyöstä Kalliokoski (2012). Aerosolihiukkaset voivat varautua unipolaarisessa ionipilvessä kahdella erilaisella mekanismilla riippuen siitä millainen varaajan toteutus on.

2.2.1 Diffuusiovarautuminen

Diffuusiovarautumisella tarkoitetaan hiukkasten varautumista, kun kaasussa olevat ionit törmäilevät diffuusioliikkeen vuoksi satunnaisesti hiukkasiin, jolloin ionin varaus siirtyy hiukkaselle. Diffuusiovarautumista on tutkittu niin kokeellisesti kuin teoreettisesti hyvin paljon, mutta yhtään kaikki hiukkaskoot kattavaa teoriaa ei ole. (Flagan 2011) Hiukkasen keskimääräisen varausluvun kasvunopeutta voidaan kuitenkin arvioida diffuusiovarautumisella unipolaarisessa ionipilvessä White (1951)

mukaan seuraavasti

$$\frac{d\bar{n}_d}{dt} = \frac{1}{4}\pi d_p^2 \bar{c}_i N_i \exp\left(\frac{-2K_E n e^2}{d_p k_b T}\right). \quad (2.14)$$

missä k_b on Boltzmannin vakio, T on lämpötila Kelvineinä, K_E on Coulombin vakio, \bar{c}_i on ionien keskimääräinen nopeus, N_i on ionien lukumääräpitoisuus. Tästä nähdään, että varausnopeus pienenee mitä enemmän varausta hiukkasella on. Tämä johtuu siitä, että kun hiukkaseen on kertynyt varausta, niin varaus saa aikaan hiukkasen ympärille sähkökentän, joka synnyttää ionien ja hiukkasien välille sähköisen repulsiovoiman. Tällöin samassa ajassa hiukkaseen törmäävien ionien määrä pienenee, koska ionit tarvitsevat suuremman nopeuden päästäkseen törmäämään hiukkaseen. Kun keskimääräisen varauksen kasvunopeus integroidaan ajan suhteen olettaen, että alussa hiukkasen varaus on n_0 , niin hiukkasen saamaksi keskimääräiseksi varaukseksi ajassa t saadaan

$$\bar{n}_d(d_p) = \frac{d_p k_b T}{2K_E e^2} \ln \left[\exp\left(\frac{2K_E n_0 e^2}{d_p k_b T}\right) + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2k_b T} \right], \quad (2.15)$$

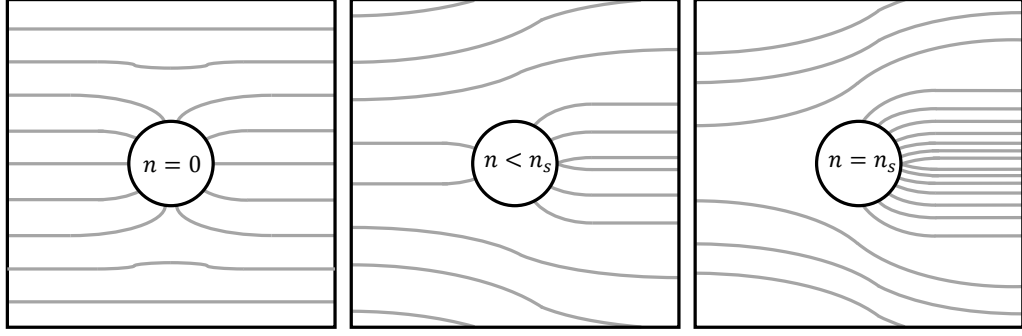
mikä redusoituu muotoon

$$\bar{n}_d(d_p) = \frac{d_p k_b T}{2K_E e^2} \ln \left[1 + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2k_b T} \right], \quad (2.16)$$

jos hiukkanen on alussa varaamaton.

2.2.2 Kenttävarautuminen

Toinen hiukkasten mahdollinen varautumismekanismi on kenttävarautuminen, joka eroaa diffuusiovarautumisesta siten, että kenttävarautumisessa ionien törmäämistä hiukkasiin tehostetaan ulkoisella sähkökentällä. Ulkoinen sähkökenttä saa ionit liikumaan nopeasti sähkökentän kenttäviivojen suuntaisesti, minkä vuoksi hiukkasten varautumisnopeus on huomattavasti suurempi kuin diffuusiovarautumisessa. Diffuusiovarautumista esiintyy aina toisin kuin kenttävarautumista esiintyy ainoastaan, jos ionipilveen ja hiukkasiin kohdistuu ulkoinen sähkökenttä. Toinen merkittävä ero varausmekanismeissa on se, että diffuusiovarautumisella ei ole ylärajaa toisin kuin kenttävarautumisella. Kun varaamaton hiukkanen on sähkökentässä, niin sähkökentän muoto muuttuu ja sen suuruus riippuu hiukkasen suhteellisesta permittiivisyydestä ϵ_r . Kun hiukkasen varaus kasvaa, hiukkanen alkaa hylkiä ionia. Sähkökenttä hiukkasen ympärillä muuttuu siten, että yhä vähemmän kenttäviivoista kulkee hiukkaseen ja hiukkasesta pois päin menevien kenttäviivojen määrä kasvaa. Tämän vuoksi hiukkasen varautumisnopeus pienenee varauksen kasvaessa. Hiukkaseen ei mene enää yhtäkään kenttäviivaa, kun saturaatiovaraus n_s on saavutettu. Tätä suurempaa va-



Kuva 2.1: Hiukkanen ja negatiivisia ioneja kahden tasolevyn välissä tilanteessa, jossa vasemmalla puolella on negatiivisessa potentiaalissa oleva levy. Vasemmalla hiukkasen varaus on 0. Keskellä hiukkasella on varaus, joka on pienempi kuin saturaatiovaraus n_s . Oikealla hiukkasella on saturaatiovaraus. (Hinds 1999)

rauslukua hiukkanen ei voi saada kenttävarautumisella. Tätä tilannetta on esitetty kuvassa 2.1. Saturaatiovaraus saadaan laskettua yhtälöstä (Hinds 1999)

$$n_s(d_p) = \left(\frac{3\epsilon_r}{\epsilon_r + 2} \right) \left(\frac{Ed_p^2}{4K_E e} \right), \quad (2.17)$$

missä E on keskimääräinen sähkökenttä. Hiukkasen saama keskimääräinen varausluku kenttävarautumisella voidaan laskea kaavasta (Hinds 1999)

$$\bar{n}_f(d_p) = n_s(d_p) \left(\frac{\pi K_E e Z_i N_i t}{1 + \pi K_E e Z_i N_i t} \right), \quad (2.18)$$

missä Z_i on ionien keskimääräinen liikkuvuus.

2.2.3 Yhdistetty varautuminen

Kun hiukkanen varautuu kenttävarautumisella, niin se myös varautuu diffuusiovarautumisella. Edellä esitettyjen keskimääräisten varauslukujen kaavojen johdossa on oletettu toinen varautumisprosessista merkityksettömäksi. Jos hiukkaset varautuvat molemmilla mekanismeilla, niin molemmissa mekanismeissa tulisi huomioida toisen mekanismin vaikutus. Yleensä tarpeeksi riittävä arvio saadaan kuitenkin olettamalla varautumisprosessit toisistaan riippumattomiksi, jolloin varausluku voidaan arvioida molemmilla mekanismeilla saatujen varauslukujen summana (Goodfellow ja Tähti 2001)

$$\bar{n}(d_p) = \bar{n}_f(d_p) + \bar{n}_d(d_p). \quad (2.19)$$

Goodfellow ja Tähti (2001) esittävät toisen yksinkertaisen tavan arvioida varausta, jossa on pyritty huomioimaan mekanismien vaikutusta keskenään

$$\bar{n}(d_p) = \bar{n}_f(d_p) + \bar{n}_d(d_p) - \frac{\bar{n}_f(d_p)\bar{n}_d(d_p)}{\bar{n}_f(d_p) + \bar{n}_d(d_p)}. \quad (2.20)$$

2.2.4 Varausjakauma

Edellä esiteltyt yhtälöt diffuusio- ja kenttävaraukselle käsittelevät vain hiukkasen keskimääräistä varausta. Todellisuudessa hiukkasille syntyy varausjakauma, mikä johtuu varautumisen stokastisesta luonteesta sekä siitä, että varautumisolosuhteet eivät ole vakiot kaikille hiukkasille varaajissa. Hiukkasten saamaa varausjakautamaa unipolaarisella diffuusiovarautumisella voidaan mallintaa Boisdron ja Brock (1970) esittämällä syntymis-kuolemisteorialla, joka koostuu ääretön asteisesta differentiaaliyhtälösystemistä, josta voidaan ratkaista numeerisesti varausjakauma. Yhtälöryhmä on

$$\begin{aligned} \frac{dN_0(d_p)}{dt} &= -\eta(d_p, 0)N_0N_i \\ \frac{dN_n(d_p)}{dt} &= \eta(d_p, n-1)N_{n-1}N_i - \eta(d_p, n)N_nN_i, \quad n \neq 0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

missä $N_n(d_p)$ on halkaisijaltaan d_p :n kokoisen hiukkasen, jolla on n alkeisvarausta, lukumääräpitoisuus ja N_i on ionien lukumääräpitoisuus ja $\eta(d_p, n)$ on takertumiskerroin, joka on hiukkasen törmäävien ionien virran suhde ionien lukumääräpitoisuuteen. Takertumiskertoimelle on kehitelty lukuisia teoreettisia ja semi-empiirisiä lausekkeita, joita löytyy kandidityöstä Kalliokoski (2012). Syntymis-kuolemisteorian antama yhtälösystemi voidaan ratkaista analyttisesti, jos hiukkaset ovat alussa varaamattomia. Ratkaisuksi saadaan

$$\frac{N_0(d_p)}{N_{tot}(d_p)} = \exp(-\eta(d_p, 0)N_i t) \quad (2.22)$$

$$\frac{N_n(d_p)}{N_{tot}(d_p)} = \left(\prod_{k=0}^{n-1} \eta(d_p, k) \right) \sum_{j=0}^n \frac{\exp(-\eta(d_p, j)N_i t)}{\prod_{m=0, m \neq j}^n (\eta(d_p, m) - \eta(d_p, j))}, \quad n \neq 0,$$

missä $N_{tot}(d_p)$ on halkaisijaltaan d_p :n kokoisten hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus. Hiukkasten saama keskimääräinen varaus \bar{n} voidaan laskea seuraavasti

$$\bar{n}(d_p) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{N_p(d_p)}{N_{tot}(d_p)} p. \quad (2.23)$$

2.2.5 Varautumiseen vaikuttavat tekijät

Merkittävimmät tekijät hiukkasen saamaan keskimääräiseen varauslukuun ovat hiukkasen koko sekä ionien lukumääräpitoisuuden ja viipymäajan tulo $N_i t$. Kaavoista 2.15, 2.17 ja 2.18 nähdään, että diffuusiovarautumisessa keskimääräinen varausluku on verrannollinen likimain hiukkasen halkaisijaan kun taas kenttävarautumisessa hiukkasen halkaisijan neliöön, joten käytännössä hiukkasen varausluku on verrannollinen hiukkasen halkaisijan potenssiin yhden ja kahden välillä ($n \propto d_p^{1-2}$) riippuen onko varaaaja pelkkä diffuusiovaraaaja vai onko varaaajassa myös sähkökenttä. Varajissa syntyy häviöitä, jotka ovat pienillä hiukkasilla suurimmat, jolloin puhtaalla diffuusiovaraaajalla potenssi jää suuremmaksi kuin yksi. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Hiukkasten varauslukua voidaan kasvattaa $N_i t$ -tuloa kasvattamalla ts. ionien lukumääräpitoisuutta tai viipymäaikaa kasvattamalla. Mitä suurempi ionipitoisuus on sitä suuremmalla todennäköisyydellä ionit ja hiukkaset törmäävät, mikä tehostaa varautumista. Suurempi viipymäaika antaa enemmän aikaa hiukkas-ionitörmäyksille, jolloin varausluku kasvaa. Koska ionien lukumääräpitoisuus vaikuttaa merkittävästi varauslukuun, täytyy ionipitoisuutta kontrolloida, jotta varausluku pysyy tasaisena. Viipymäajan määrää varaaajan rakenne sekä tilavuusvirtaus, joten tilavuusvirtausta muuttamalla voidaan vaikuttaa hiukkasen varauslukuun sekä mahdollisesti varausluvun riippuvuuteen halkaisijasta, koska tilavuusvirtauksen muutos vaikuttaa häviöihin. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Hiukkasten morfologia vaikuttaa varautumiseen siten, että agglomeraateilla ja fraktaaleilla hiukkasilla varausluku on suurempi kuin pallomaisilla hiukkasilla vaikka niiden liikkuvuuskoko olisi sama. Esimerkiksi Ntziachristos *et al.* (2004) raportoivat, että mobiliteetikooltaan 100 nm nokiagglomeraatti varautuu 30 % tehokkaammin kuin vastaavan kokoinen pyöreä dioktyyli sebakaatti -hiukkanen. Suuremmalla hiukkaskoolla, 400 nm, ero oli jopa 50 %.

Kuten aikasemmissa yhtälöissä on esitetty hiukkasen saama varaus riippuu ionien ominaisuuksista: sähköisestä liikkuvuudesta Z_i ja keskimääräisestä nopeudesta kaasussa \bar{c}_i . Molemmat ominaisuudet riippuvat siitä minkä kokoisia ja massaisia ioneja kaasussa on. Tämä johtaa siihen, että kaasukompositio missä ionipilvi muodostuu vaikuttaa hiukkasten varautumiseen. Koronapurkauksessa syntyvät ionit riippuvat koronassa käytetystä kaasusta, jolloin syntyvien ionien ominaisuudet vaihtelevat, mikä johtaa varausluvun muuttumiseen. Lisäksi kaasussa olevat höyryt saattavat tarttua ionien pinnoille muuttaen ionien ominaisuuksia. Varautuminen riippuu myös paineesta ja lämpötilasta, jolloin myös ionien ominaisuudet muuttuvat. Paineen laskiessa ionien sähköinen liikkuvuus kasvaa ja lämpötilan kasvaessa ionien keskimääräinen nopeus kasvaa, mitkä johtavat varautumisen tehostumiseen. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Kuten kappaleessa 2.2.2 kuvattiin hiukkasen suhteellinen permittiivisyys vaikuttaa siihen millainen sähkökenttä hiukkasen ympärille muodostuu, mikä vaikuttaa varautumistehokkuuteen. Lisäksi permittiivisyys vaikuttaa peilivarausvoimiin. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Hiukkasen olemassa oleva varaus vaikuttaa myös hiukkasen saamaan varaukseen. Jos hiukkasella on suuri samanmerkkinen varaus jo ennen varautumista, varausluku voi olla paljon suurempi kuin, jos hiukkanen on neutraali. Jos hiukkasella on suuri eri merkkinen varaus, niin vaikutus on vähäinen, koska erimerkkinen hiukkanen vetää puoleensa erimerkkisiä ioneja ja neutraloituu nopeasti. Kalibroinnissa tämä johtaa siihen, että keskimääräistä varauslukua yliarvioidaan, jos kalibrointi suoritetaan samanmerkkisesti varautuneilla hiukkasilla. (Järvinen *et al.* 2014)

2.2.6 Varautumisen rajat

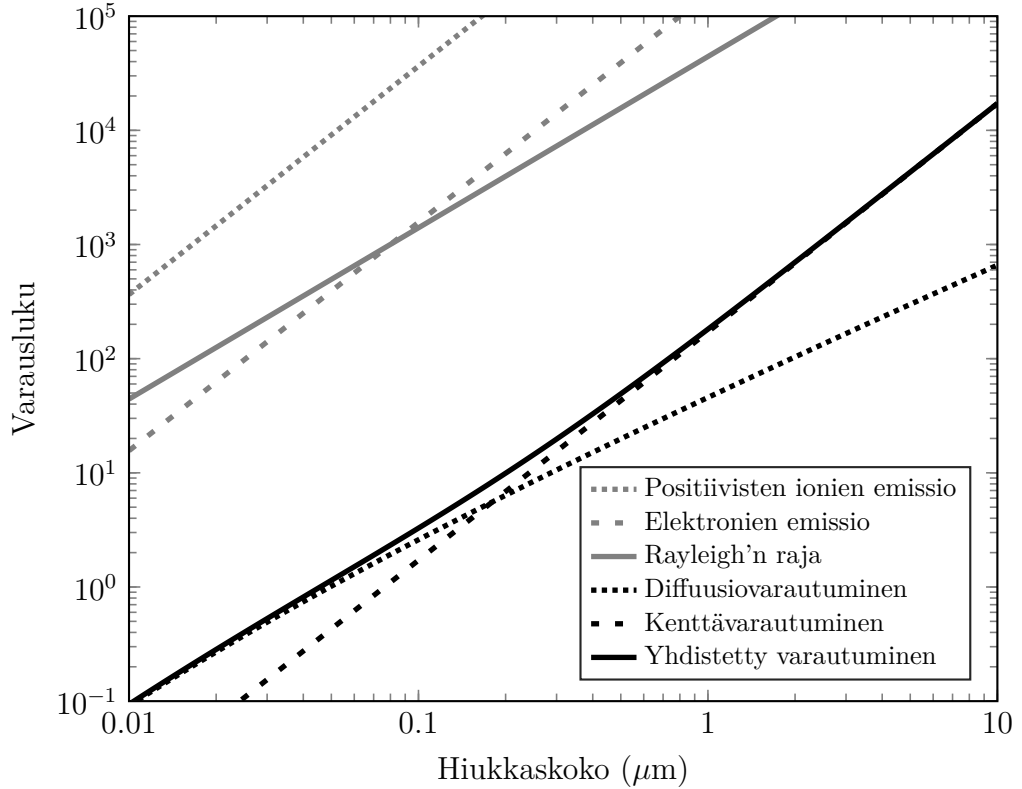
Pienen hiukkasen varausluku ei voi olla kuinka suuri tahansa. Kun hiukkasella on suuri varaus, niin varausten välillä on niin suuri elektrostaattinen voima, mikä johtaa negatiivisesti varatun hiukkasen tapauksessa spontaaniin elektronien emissioon hiukkasen pinnalta. Positiivisesti varatuilla hiukkasilla emittoituu spontaanisti positiivisia ioneja. Hiukkasen suurin mahdollinen varausluku on (Hinds 1999)

$$n_{max} = \frac{d_p^2 E_{max}}{4K_e e}, \quad (2.24)$$

missä E_{max} on spontaaniin varauksen purkuun tarvittava sähkökentän voimakkuus. Negatiivisen hiukkasen tapauksessa sähkökentän voimakkuus on n. 0.9 GV/m. Koska ionin emissioon tarvitaan suurempi sähköinen voima, niin positiivisen hiukkasen tapauksessa varauksen purkuun vaadittava sähkökentän voimakkuus on suurempi kuin negatiivisella hiukkasella (n. 21 GV/m). (Hinds 1999)

Nestemäisellä hiukkasella suurinta varauslukua rajoittaa myös pintajännitys. Kun varauksien välillä oleva sähköinen repulsiovoima on suurempi kuin pintajännityksen aiheuttama pisaraa koossa pitävä voima, niin hiukkanen hajoaa pienemmiksi varatuiksi nestepisaroiksi. Tilanne on tämän jälkeen stabiili, koska sama varaus on jakautunut suuremmalle pinta-alalle. (Hinds 1999) Nestepisaran suurimmalle varausluvulle voidaan johtaa yhtälö tarkastelemalla varausten aiheuttaman repulsiovoiman ja pintajännityksen aiheuttamien voimien aiheuttamaa pisaran epästabiloitumista. Tämän Rayleigh'n rajaksi kutsun nestepisaralle suurimman mahdollisen varausluvun johti ensimmäisen kerran Rayleigh (1882) ja se saadaan kaavasta

$$n_R = \sqrt{\frac{2\pi\gamma d_p^3}{K_E e^2}}, \quad (2.25)$$



Kuva 2.2: Hiukkasten varautumisrajat sekä diffuusio-, kenttä- ja yhdistetyllä varautumisella saadut keskimääräiset varaustiluvut vesihiukkaselle ($N_{it} = 10^{13} \frac{s}{m^3}$). Kenttävarautumisessa on oletettu keskimääräiseksi sähkökentän voimakkuudeksi 400 kV/m.

missä γ on pintajännitys. Kuvassa 2.2 on esitetty hiukkaskoon funktiona varautumisrajat sekä diffuusio-, kenttä- ja yhdistetyllä varautumisella saadut keskimääräiset varaustiluvut vesihiukkaselle.

Edellä esitettyä ilmiötä kutsutaan nimellä Coulombinen fissio. Hajoamistapahumaan liittyy useita vaiheita, jotka on mallinettu teoreettisesti sekä todennettu kokeellisesti kuvaamalla (Li *et al.* 2005; Gu *et al.* 2007; Burton ja Taborek 2011; Duft *et al.* 2003). Coulombinen fissio tapahtuu Gu *et al.* (2007) mukaan seuraavasti ensin Rayleigh'n rajalle varattu pisara venyy pallosta ellipsoidiksi, jonka jälkeen ellipsoidin navoille muodostuu kaksi terävää kärkeä. Heti kärkien muodostumisen jälkeen, kärjistä emittoituu nestesuihkut vastakkaisiin suuntiin, joita kutsutaan Rayleigh'n suihkuiksi (engl. Rayleigh jet). Suihkut hajoavat erittäin moneksi pieneksi sekundääriseksi pisaraksi, joissa on merkittävä osa primääripisaran varauksesta, mutta erittäin pieni osa massasta. Terävät kärjet häviävät Rayleigh'n suihkun emittoitumisen jälkeen. Tämän jälkeen pisaran varaus on Rayleigh'n rajan alapuolella, joten pisaran muoto palautuu ellipsoidista palloksi.

2.3 Koronavaraaja

2.3.1 Koronapurkaus

Kuten kappaleessa nähtiin, niin tehokkaaseen aerosolin varaamiseen tarvitaan suuri määrä unipolaarisia ioneja. Koronapurkaus on yksi käytetyimmistä unipolaaristen ionien tuottotavoista aerosolimittalaitteissa johtuen koronavaraajien yksinkertaisesta ja kustannustehokkaasta rakenteesta. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Koronapurkaus syntyy, kun tarpeeksi voimakas epähomogeeninen sähkökenttä johtaa ionisaatiotapahtumaan, joka etenee eksponentiaalisesti muodostaen vapaita elektroneja ja positiivisia ioneja. Koronapurkaus eroaa läpilyönnistä siinä, että kaasu muuttuu johtavaksi vain hyvin lähellä koronaelektrodin ympärillä. Läpilyönnissä elektrodin ja anodin välillä syntyy täydellinen sähköjohtava kanava. Epähomogeeninen voimakas sähkökenttä voidaan muodostaa esimerkiksi ohuen neulan, metallilangan tai muun teräväreunaisen koronaelektrodin ja vasteelektrodin välille. Jos koronaelektrodi on positiivisessa potentiaalissa vastaelektrodiin nähden niin puhutaan positiivisesta koronasta ja vastaavasti jos koronaelektrodi on negatiivisessa potentiaalissa vastaelektrodiin nähden puhutaan negatiivisesta koronasta. Positiivinen korona varaa nimensä mukaisesti hiukkaset positiivisesti kun taas negatiivinen korona negatiiviseksi. (Hinds 1999; Goodfellow ja Tähti 2001)

Koronapurkauksen syttyminen vaatii, että sähkökentän voimakkuus ylittää läpilyöntikestävyyden riittävän suurella alueella, jota kutsutaan ionisaatioalueeksi. Tällä alueella sähkökenttä saa kiihdytettyä vapaat elektronit tarpeeksi suureen nopeuteen, jotta ne voivat ionisoida molekyylejä. Ionisaatioalue on oltava riittävän suuri suhteessa elektronien vapaaseen matkaan, jotta riittävä määrä törmäyksiä tapahtuu. (Goodfellow ja Tähti 2001)

Lisäksi koronapurkauksen syttyminen vaatii sen, että kaasussa on vapaita elektroneja. Tämän vuoksi tyhjiössä koronapurkausta ei synny. Koronapurkaus syntyy lähellä lankaa, missä sähkökentän voimakkuus on suurimmillaan, siemenelektroinin avulla. Siemenelektroni voi syntyä esimerkiksi luonnollisen radioaktiivisuuden vaikutuksesta, edellisen elektronivyöryn aiheuttamalla fotoemissiolla, positiivisten ionien pommituksesta koronaelektrodiin tai metastabiilin molekyylin törmäyksestä. Koronapurkauksessa tapahtuvia ilmiöitä voidaan kuvata viidellä eri reaktiolla – törmäysionisaatio, elektronin kiinnittyminen, kahden ja kolmen kappaleen rekombinaatio

ja fotoionisaatio. Nämä voidaan esittää seuraavilla yhtälöillä (Wei 2007)

$$\text{törmäysionisaatio: } e^{-} + n \rightarrow 2e^{-} + n^{+} \quad (2.26)$$

$$\text{elektronin kiinnittyminen: } e^{-} + n \rightarrow n^{-} \quad (2.27)$$

$$\text{kahden kappaleen rekombinaatio: } e^{-} + n^{+} \rightarrow n + hf \quad (2.28)$$

$$\text{kolmen kappaleen rekombinaatio: } e^{-} + n^{+} + n \rightarrow 2n + hf \quad (2.29)$$

$$\text{fotoionisaatio: } n + hf \rightarrow n^{+} + e^{-}, \quad (2.30)$$

joissa n on neutraali molekyyli ja hf on fotonin energia.

Kun sähkökenttä kytketään päälle, niin koronaelektrodin läheisyydessä olevalla ionisaatioalueella siemenelektroni aiheuttaa törmäysionisaation. Törmäysionisaatiossa (kaava 2.26) ionisaatioalueella oleva voimakas sähkökenttä kiihdyttää kaasun vapaan elektronin tarpeeksi suureen nopeuteen, jolloin syntyy yksi uusi vapaa elektroni ja positiivinen ioni. Irroneet elektronit kiihtyvät myös sähkökentän vaikutuksesta ja ne törmäävät kaasumolekyyleihin ja synnyttävät edelleen uusia elektroneja aiheuttaen ns. lumivyöryefektin, jossa elektronien ja positiivisten ionien määrä kasvaa eksponentiaalisesti ionisaatioalueella. Vapaiden elektronien määrää kasvattaa myös fotoionisaatio. Jos vapaalla elektronilla ei ole tarpeeksi energiaa ionisoimaan molekyyliä, niin on kuitenkin mahdollista, että elektroni virittää molekyylin suuremmalle energiatilalle törmäyksessä. Viritystilan purkautuessa molekyyli emittoi fotonin. Tällöin fotonin voi aiheuttaa fotoionisaation kaavan 2.30 mukaisesti, jolloin toinen neutraali molekyyli absorboi fotonin ja emittoi elektronin. (Wei 2007; Goodfellow ja Tähti 2001)

Elektronivyöryn eteneminen vastaelektrodille tulee estää, jotta ei synny läpilyöntiä. Tässä tapauksessa positiivinen ja negatiivinen korona poikkeavat toisistaan merkittävästi. Positiivisessa koronassa sähkökenttä pyrkii kiihdyttämään vapaita elektroneja koronaelektrodia kohti, jolloin elektronivyöry ei etene vastaelektrodille asti, koska ionisaatiota tapahtuu vain pienellä ionisaatioalueella koronaelektrodin läheisyydessä. Törmäysionisaatiossa syntyneet positiiviset ionit kulkevat sähkökentän mukana ionisaatioalueelta kohti vastaelektrodia ns. varautumisalueelle. Joka on käytännössä ionisaatioalueen ja vastaelektrodin välinen alue, jossa positiivisen koronan elektronivyöryssä syntyneet kationit varaavat kaasussa olevat hiukkaset positiiviseksi kappaleessa 2.2 esitetyillä mekanismeilla. Kationit saavat vastaelektrodille kulkeututtuaan aikaan virran, jota kutsutaan koronavirraksi. Läpilyöntiä ei synny koska ionien liikkuvuus on paljon pienempi kuin vapaiden elektronien. (Wei 2007; Goodfellow ja Tähti 2001)

Negatiivisessa koronassa puolestaan sähkökenttä pyrkii kuljettamaan vapaita elektroneja vastaelektrodia kohti. Elektronivyöryn etenemisen estää kaksi mekanismia - elektronin kiinnittyminen ja rekombinaatio. Elektronin kiinnitymisessä elektronegatiivinen kaasumolekyyli nappaa itselleen vapaan elektronin reaktion 2.27 mukaisesti,

jolloin syntyy negatiivinen ioni. Elektronin kiinnittymisessä syntyneet negatiiviset ionit kulkeutuvat varautumisaluetta pitkin kohti vastaelektrodia, jolloin hiukkaset varautuvat negatiivisesti. Anionit synnyttävät vastaelektrodille päästyään virran positiivisen koronan tapaan. Tätä tapahtuu vain, jos kaasu on elektronegatiivinen. Tällaisia kaasuja ovat esim. happi, vesihöyry, hiilidioksidi ja kloori. Ei-elektronegatiivissa kaasuissa negatiivista koronaa on vaikeaa saada toimimaan. Seurauksena on yleensä aina läpilyönti, koska vapaiden elektronien elinaika on niin suuri, koska sieppaamista ei tapahdu riittävästi. Positiivisella koronalla tällaista ongelmaa ei ole. Rekombinaatio on elektronin kiinnittymistä olemassa olevaan positiiviseen ioniin. Se voi tapahtua kahdella eri tavalla - kahden tai kolmen kappaleen rekombinaationa. Kahden kappaleen rekombinaatiossa elektroni ja positiivinen ioni muodostavat törmäyksessä neutraalin molekyylin yhtälön (2.28) mukaisesti. Vastaavasti kolmen kappaleen rekombinaatiossa elektroni, positiivinen ioni ja neutraali molekyyli törmäävät ja syntyy kaksi neutraalia molekyyliä yhtälön (2.29) osoittamalla tavalla. Negatiivisessa koronassa positiiviset ionit törmäävät koronaelektrodiin, jolloin koronaelektrodilta irtoaa elektroneja, minkä vuoksi negatiivisella koronalla ionipitoisuus on suurempi. (Wei 2007)

2.3.2 Koronavaraajien ominaisuudet

Useat aerosolimittalaitteet käyttävät koronavaraajaa aerosolien varaamiseen. Mittalaitesovelluksissa varaamisen avulla hiukkaset saadaan mitattua sähköisesti tai hiukkasiin halutaan vaikuttaa sähkökentän avulla. Ilman varausta vain jo valmiiksi varautuneet hiukkaset voitaisiin mitata. Jos hiukkasten varaustila ei ole tunnettu, ei niihin kohdistua sähköisiä voimia voi tietää, jolloin esimerkiksi hiukkaskoon arviointi sähköisen liikkuvuuden perusteella on mahdotonta. Mittalaitteesta riippumatta koronavaraajan tehtävänä on saattaa aerosolin varausjakauma tunnettuun tilaan, joka laitteesta riippuen voi olla mahdollisimman suuri keskimääräiseltä varaukseltaan kun taas joissain sovelluksissa olisi tarpeen, että mahdollisimman moni hiukkasista varautuu keskimääräisen varausluvun ollessa yksi.

Koska koronavaraajilla on lukuisia sovelluksia on niiden rakennetta pyritty optimoimaan erilaisia sovelluksia silmälläpitäen. Koronavaraajat voidaan jakaa rakenteeltaan kolmeen eri luokkaan suoriin, epäsuoriin ja turbulenttisen suihkun varaajiin. Suorassa varaajassa koronapurkausta tapahtuu samassa tilassa hiukasten varautumisen kanssa. Tällöin hiukkaset altistuvat voimakkaalle sähkökentälle ja hiukkasille syntyy suuret sähköiset häviöt. Epäsuorassa varaajassa koronavaraus ja hiukkasten varautumisalue on eristetty toisistaan esimerkiksi metalliverkolla, jolloin hiukkasiin kohdistuu vain pieni sähkökenttä ja sähköiset häviöt ovat pienemmät kuin suorissa varaajissa. Turbulenttisen suihkun varaajissa koronapurkaus tuotetaan erillisessä tilassa, josta ionit ohjataan turbulenttisen suihkun avulla hiukkasten sekaan. Näin hiukkaset eivät koe

sähkökenttää ollenkaan ja sähköiset häviöt ovat pienimmät. Haittapuolena on se, että aerosoli laimenee ja tarvitaan ylimääräinen virtaus ionien ohjaamiseen varaustilaan. (Dhaniyala *et al.* 2011)

Kappaleessa 2.2 esitettiin, että hiukkasten saama varaus riippuu merkittävästi ionien lukumääräpitoisuudesta, tämän vuoksi ionien lukumääräpitoisuuden vakionti on tärkeää. Tämä voidaan saavuttaa käyttämällä vakiokoronavirtaa, joka onnistuu ainoastaan aktiivisella koronajännitteen säädöllä. Aerosolivaraajissa koronavirta on useimmiten noin $1\text{--}5\ \mu\text{A}$. Jos koronajännite pidettäisiin vakiona, niin koronavirta alkaisi laskemaan, kun varaajaa käytetään. Tämä johtuu siitä, että koronaelektrodit ikääntyvät ja niiden pinnalle kerääntyy koronapurkauksen synnyttämiä reaktiotuotteita, mikä johtaa siihen, että samalla koronajännitteellä koronavirta on pienempi. Lisäksi varaajan seinämille kerääntyvät hiukkaset esim. pakokaasun nokihiukkaset muuttavat tarvittavaa koronajännitettä. Kun koronavirta on vakioitu aktiivisella jännitteensäädöllä, niin koronajännitettä täytyy monitoroida. Jos koronajännite muuttuu nominaaliarvostaan liikaa, niin sähköiset häviöt saattavat muuttua merkittävästi, jolloin saadut mittaustulokset saattavat olla virheellisiä. (Dhaniyala *et al.* 2011) Tämän vuoksi kaupallisissa tuotteissa koronavirta on aktiivisesti säädetty, mutta jos koronajännite on ulkona toiminta-alueestaan, niin laite varoittaa käyttäjää, että koronaelektrodi on vaihdettava uuteen tai varaajan seinämät täytyy puhdistaa.

Koronavaraajan suorituskkyä voidaan karakterisoida kolmen suureen avulla, jotka ovat keskimääräinen varausluku $\bar{n}(d_p)$, varaustehokkuus $\eta(d_p)$ ja hiukkashäviöt $L(d_p)$, jotka ovat yleensä hiukkaskoon funktiota. (Harra 2010) Lisäksi joissain sovelluksissa hiukkasten saamalla varausjakaumalla voi olla tärkeä rooli esimerkiksi inversion kannalta. Varaustehokkuus tarkoittaa varattujen hiukkasten osutta kokonaishiukkasmäärästä. Hiukkashäviöt voidaan luokitella häviomekanismien puolesta vielä erikseen diffuusiohäviöihin $L_{diff}(d_p)$ ja sähköisiin häviöihin $L_e(d_p)$. Lisäksi keskimääräiselle varausluvulle ja varaustehokkuudelle voidaan määritellä sisäiset (*intrinsic*), ulkoiset (*extrinsic*) ja poistumisparametrit (*exit*). Sisäiset parametrit huomioivat kaikki hiukkaset riippumatta siitä poistuvatko ne varaajasta. Ulkoiset parametrit huomioivat vain varaajasta poistuvat hiukkaset. Sisäisessä ja ulkoisessa parametrissa vertailukohtana käytetään varaajaan sisään menevien hiukkasten lukumäärää N_{in} . Poistumisparametrissa vertailukohtana on varaajasta poistuvien hiukkasten lukumäärä N_{out} . Keskimääräiselle varausluvulle sisäinen ja poistumisparametri on määritelty seuraavasti (Harra 2010)

$$\bar{n}_{intr}(d_p) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} kN(k, d_p)}{N_{in}}, \quad \bar{n}_{exit}(d_p) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} kN_{out}(k, d_p)}{N_{out}}, \quad (2.31)$$

missä $N(k, d_p)$ on kaikkien d_p :n kokoisten hiukkasten, joiden varausluku on k , koko-

naislukumäärä ja $N_{out}(k, d_p)$ on vastaavasti kaikkien varaajasta poistuvien hiukkasten kokonaislukumäärä. Lisäksi keskimääräinen varausluku voidaan määrätä varautuille hiukkasille erikseen seuraavasti (Harra 2010)

$$\bar{n}_{intr}^c(d_p) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} kN(k, d_p)}{N^c}, \quad \bar{n}_{exit}^c(d_p) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} kN_{out}(k, d_p)}{N_{out}^c}, \quad (2.32)$$

missä N^c on varauttujen hiukkasten kokonaislukumäärä ja N_{out}^c on varaajasta poistuvien varattujen hiukkasten lukumäärä. Varaajan varaustehokkuus voidaan määritellä kaikissa kolmessa tapauksessa seuraavasti (Harra 2010)

$$\epsilon_{intr}(d_p) = \frac{N^c}{N_{in}}, \quad \epsilon_{extr}(d_p) = \frac{N_{out}^c}{N_{in}}, \quad \epsilon_{exit}(d_p) = \frac{N_{out}^c}{N_{out}}. \quad (2.33)$$

Mittauslaite-sovellusten kannalta edellä esitellyistä parametreista tärkeimmät ovat ulkoinen varaustehokkuus $\epsilon_{extr}(d_p)$ sekä keskimääräinen poistumisvarausluku $\bar{n}_{exit}(d_p)$. Keskimääräinen poistumisvarausluku määrittää, miten hiukkaset käyttäytyvät keskimäärin sähkökentässä varautumisen jälkeen, jota hyödynnetään monessa sovelluksessa. Kun sähköisillä menetelmillä halutaan saada tietoa hiukkasten lukumääräpitoisuudesta, niin kiinnostava suure on lukumääräpitoisuus laitteen sisäänmenossa ei varaajan ulostulossa. Kuitenkin ainoastaan varaajan ulostulosta tulevat varatut hiukkaset voidaan sähköisesti mitata, jotta lukumääräpitoisuus sisäänmenossa saadaan selville täytyy tietää varaajan ulkoinen varaustehokkuus.

2.4 Aerosolihiukkasten kasvaminen kondensaatiolla

2.4.1 Kylläinen höyrinpaine ja saturaatiosuhde

Osapaine p on on paine, jonka kaasuseoksessa oleva kaasu- tai höyrykomponentti aiheuttaisi, jos se täyttäisi yksinään koko tilavuuden. Kaasukomponentin i osapaine voidaan laskea ideaalikaasulle seuraavasti (Atkins ja de Paula 2006)

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_g}, \quad (2.34)$$

missä R on kaasuvakio, n_i on kaasukomponentin i ainemäärä ja V_g on kaasun tilavuus. Kaasuseoksen paine on Daltonin osapainelain mukaisesti osapaineiden summa (Atkins ja de Paula 2006)

$$P = \sum_i p_i = \frac{RT}{V_g} \sum_i n_i \quad (2.35)$$

Kylläinen höyrinpaine on paine, joka vaaditaan että höyry on massatasapainossa tiivistyneen höyryn kanssa tietyssä lämpötilassa. Jos höyryn osapaine on yhtä suuri

kuin kylläinen höyrynpaine nesteestä höyrystyy ja siihen tiivistyy samalla nopeudella höyrymolekyylejä. Jos puolestaan osapaine on pienempi kuin kylläinen höyrynpaine on höyrymolekyylien haihtuminen nopeampaa kuin tiivistyminen ja päinvastoin jos osapaine on suurempi kuin kylläinen höyrynpaine. Veden kylläinen höyrynpaine voidaan esittää muodossa (Hinds 1999)

$$p_{ws} = \exp\left(16.7 - \frac{4060}{T - 37}\right) \text{ kPa}, \quad (2.36)$$

missä lämpötila on Kelvineinä.

Kylläinen höyrynpaine määrittelee tilan, jota kutsutaan saturaatioksi. Jos tietyssä lämpötilassa osapaine on pienempi kuin kylläinen höyrynpaine, niin tällöin höyry on alisaturoitunut. Jos osapaine on suurempi kuin kylläinen höyrynpaine, niin höyry on supersaturoitunut (ylikyllästynyt). Saturaatiosuhde S_R määritellään höyryn osapaineen ja kylläisen höyrynpaineen suhteeksi (Hinds 1999)

$$S_R = \frac{p}{p_s}. \quad (2.37)$$

Veden tapauksessa tavanomaisempi nimi saturaatiosuhteelle on suhteellinen kosteus, joka on 100 kertaa veden saturaatiosuhde. Esimerkiksi suhteellinen kosteus 80% vastaa saturaatiosuhdetta 0.8.

2.4.2 Kelvin-yhtälö

Kylläinen höyrynpaine on määritelty molekyyliden haihtumis-tiivistymistasapainoksi tasopinnan suhteen. Kuitenkin jos pinta on kaareva, pinnan molekyylit joutuvat tällöin kauemmas toisistaan, jolloin molekyyliden välinen attraktiivinen voima heikkenee. Tällöin molekyylin on helpompi irrota kaasufaasiin. Tämän vuoksi kaarevalla pinnalla kylläisen höyrynpaineen on oltava suurempi kuin tasopinnalla, jotta höyrymolekyylien tiivistyminen kaarevalle pinnalle ja siitä haihtuminen on yhtä nopeaa. Tätä ilmiötä kutsutaan Lordi Kelvinin mukaan Kelvin-ilmiöksi, jolla on merkittävä vaikutus aerosolihiukkasten kasvuun. Kelvin-ilmiön vuoksi esimerkiksi pieni vesipisara saattaa haihtua vaikka suhteellinen kosteus olisi yli 100 %. Tämä tarkoittaa sovellusten kannalta sitä, että vaaditaan supersaturaatiotila, jotta hiukkasia voidaan kasvattaa. Tarvittava saturaatiosuhde saadaan laskettua hiukkasen koon funktiona Kelvin-yhtälöstä (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$S_R = \frac{p_d}{p_s} = \exp\left(\frac{4M\gamma}{\rho RT d_p}\right), \quad (2.38)$$

missä M on moolimassa, γ on pintajännitys ja ρ on tiheys. Jos laitteessa saavutettava saturaatiosuhde tunnetaan, voidaan yhtälöstä 2.38 ratkaista pienin kasvava

hiukkaskoko. Saatua hiukkaskokoa kutsutaan Kelvin-halkaisijaksi. Kelvin-yhtälö on johdettu tilanteelle, jossa hiukkanen on samaa ainetta kuin höyrykin tai jossa hiukaset ovat liukenemattomia höyryn kanssa ja hiukkasen pinta on helposti vettyvä. Liukenemattomilla ei-vettyvillä hiukkasilla Kelvinin halkaisija on hieman suurempi kuin Kelvin-yhtälöstä saatu arvo. (Cheng 2011)

2.4.3 Köhler-käyrä

Kuten tiedetään, veteen liennut suola (NaCl) nostaa veden kiehumispistettä, koska veteen liennut suola pienentää höyrynpainetta. (Atkins ja de Paula 2006) Samasta syystä liukenevien hiukkasten tapauksessa Kelvin-yhtälö ei enää päde, vaan hiukaset voivat kasvaa jo saturaatiosuhteen ollessa alle yksi. Liukenevan hiukkasen tapauksessa kaksi kilpailevaa ilmiötä vaikuttavat hiukkasen kasvuun tarvittavaan saturaatiosuhteeseen. Otetaan esimerkiksi vesipisara, johon on liennut natriumkloridia. Suolan konsentraatio hiukkasessa kasvaa, kun hiukkaskoko pienenee, koska vain vettä haihtuu. Täten tietty määrä suolaa pyrkii pienentämään höyrynpainetta sitä voimakkaammin mitä pienempi hiukkaskoko. Toisaalta Kelvin-ilmiö pyrkii kasvattamaan höyrynpainetta, kun hiukkaskoko pienenee. Tarvittava saturaatiosuhde saadaan ns. Köhlerin käyrästä (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$S_R = \frac{p_d}{p_s} = \exp \left(\frac{4M\gamma}{\rho RT d_p} - \frac{6im_s M}{M_s \rho \pi d_p^3} \right), \quad (2.39)$$

missä i on suolan dissosioituessa syntyvien ionien määrä (esim. NaCl $i = 2$ ja CaCl_2 $i = 3$), m_s on hiukkasessa olevan suolan massa ja M_s on suolan moolimassa.

2.4.4 Hiukkasen kasvunopeus kondensaatiolla

Kun hiukkasen koko on ylittänyt kaavan 2.38 tai 2.39 antaman arvon, alkaa hiukkanen kasvaa kondensaatiolla. Hiukkasen kasvunopeus riippuu saturaatiosuhteesta, hiukkaskoosta ja kasvatusaineesta sekä Knudsenin luvusta. Knudsenin luku on tässä tapauksessa höyrymolekyylin vapaan matkan λ_v ja hiukkasen säteen suhde

$$Kn = \frac{2\lambda_v}{d_p}. \quad (2.40)$$

Jos Knudsenin luku on paljon pienempi kuin 1, niin ollaan jatkumoon alueella. Tällöin hiukkanen on niin iso höyrymolekyylin vapaaseen matkaan nähden, että hiukkanen näkee höyrymolekyylit jatkumona. Kun Knudsenin luku on likimain 1 ollaan transiitioalueella. Vapaalla molekyylialueella Knudsenin luku on selvästi ykköstä suurempi ja tällöin hiukkanen on höyrymolekyylin kanssa samaa kokoluokkaa ja näkee jokaisen ionin yksittäisenä törmäyksenä. (Seinfeld ja Pandis 2006)

Vapaa molekyylialue

Jos kasvavan hiukkasen koko on aluksi vapaalla molekyylialueella ($Kn < 1$). Tällöin hiukkasen kasvun määrää satunnaisten höyrymolekyyli-törmäysten määrä hiukkasen kanssa. Tällöin hiukkaseen törmäävien höyrymolekyylien vuo, eli hiukkaseen törmäävien höyrymolekyylien virta pinta-alaa kohden, saadaan suoraan kineettisestä kaasuteoriasta (Hinds 1999)

$$z = \frac{p_\infty}{\sqrt{2\pi m_{vap} k_b T}}, \quad (2.41)$$

missä p_∞ on höyryn osapaine kaukana hiukkasesta, m_{vap} on höyrymolekyylin massa, k_b on Boltzmannin vakio ja T lämpötila Kelvineinä. Jotta voisimme tarkastella hiukkasen kasvua täytyy tietää höyrymolekyylien nettovirta hiukkaseen. Joten yhtälöstä 2.41 pitää vähentää hiukkasesta haihtuvien molekyyliden virta ja niiden molekyyliden virta, jotka eivät törmätessään tartu hiukkaseen. Hiukkasesta haihtuvien molekyyliden vuo saadaan kaavasta 2.41, kun höyryn osapaine kaukana hiukkasesta korvataan p_∞ höyryn osapaineella hiukkasen pinnalla p_d . Höyrymolekyylien, jotka törmätessään hiukkaseen takertuvat siihen, osuutta kutsutaan kondensaatiokertoimeksi α_c . Täten höyrymolekyylien nettovirta hiukkaseen on (Hinds 1999)

$$J_{vap} = (z_{in} - z_{out}) A_p = \frac{\pi d_p^2 \alpha_c (p_\infty - p_d)}{\sqrt{2\pi m_{vap} k_b T}}, \quad (2.42)$$

missä z_{in} ja z_{out} ovat höyrymolekyylien törmäys- ja haihtumisvuo ja A_p hiukkasen pinta-ala. Hiukkasen tilavuuden v kasvunopeuden yhtälöksi saadaan höyrymolekyylien nettovirran J_{vap} ja tilavuuden v_{vap} avulla (Hinds 1999)

$$\frac{dv}{dt} = J_{vap} v_{vap}. \quad (2.43)$$

Höyrymolekyylin tilavuus saadaan laskettua seuraavasti höyrymolekyylin moolimassan M_{vap} , tiheyden ρ_{vap} ja Avogadron vakion N_A avulla (Hinds 1999)

$$v_{vap} = \frac{M_{vap}}{\rho_{vap} N_A}. \quad (2.44)$$

Sijoittamalla yhtälöt 2.42 ja 2.44 hiukkasen tilavuuden muutoksen differentiaaliyhtälöön 2.43 ja käyttämällä ketjusääntöä saamme hiukkasen halkaisijan kasvunopeudelle vapaalla molekyylialueella

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2M_{vap}\alpha_c(p_\infty - p_d)}{\rho_{vap}N_A\sqrt{2\pi m_{vap}k_bT}} \quad (2.45)$$

Jatkumoalue

Kun hiukkasen koko on tarpeeksi suuri ($Kn > 1$), hiukkasen kasvu ei enää riipu satunnaisista törmäyksistä höyrymolekyylien kanssa vaan höyrymolekyylien diffuusiosta hiukkaseen. Fickin ensimmäinen laki antaa hiukkaseen diffundoituvien höyrymolekyylien virraksi (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$J_{vap} = \pi d_p^2 D_{vap} \left. \frac{\partial N_{vap}}{\partial r} \right|_{r=d_p/2}, \quad (2.46)$$

missä D_{vap} on tiivistyvän höyrymolekyylin diffuusiokerroin ja N_{vap} on höyrymolekyylien lukumääräpitoisuus. Höyrymolekyylien pitoisuuden osittaisderivaatan arvo hiukkasen pinnalla saadaan ratkaistua Fickin toisesta laista. Koska tilanne on stationäärinen ja pallosymmetrinen saadaan yhtälöksi (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial N_{vap}}{\partial r} \right) \right] = 0, \quad (2.47)$$

josta saamme ratkaistua arvon osittaisderivaatalle. Höyryn osapaineiden avulla hiukkasen pinnalla ja kaukana hiukkasesta saamme ideaalikaasun tilanyhtälöstä reunaehdoiksi $N_{vap}(d_p/2) = p_d/k_b T_d$ ja $N_{vap}(\infty) = p_\infty/k_b T_\infty$, missä T_d on hiukkasen pintalämpötila. Ratkaisuksi saadaan (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$\left. \frac{\partial N_{vap}}{\partial r} \right|_{r=d_p/2} = \frac{2}{k_b d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right). \quad (2.48)$$

Höyrymolekyylien virta hiukkaseen on täten (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$J_{vap} = \frac{2\pi d_p D_{vap}}{k_b} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right). \quad (2.49)$$

Kyseinen yhtälö pitää paikkaansa ainoastaan jatkumoalueella, koska yhtälön johdossa on käytetty jatkumon siirtoyhtälöitä, jotka eivät päde enää kun hiukkanen on samaa kokoluokkaa höyrymolekyylin vapaan matkan kanssa ($Kn \approx 1$).

Transitioalue

Transitioalueella pitoisuusjakaumaa hiukkasen ympärillä hallitsee Boltzmannin yhtälö. Boltzmannin yhtälölle ei kuitenkaan ole yleistä ratkaisua (Seinfeld ja Pandis 2006). Jotta transitioalueella hiukkasten kasvua voitaisiin mallintaa, on jatkumoalueen yhtälölle kehitetty korjauskertoimia, joilla jatkumoalueen höyrymolekyylien virtaa hiukkaseen voidaan korjata noudattamaan Boltzmannin yhtälöä. Eräs suosittu on Fuchs ja Sutugin (1971) käsialaa. Korjauskerroin on sovitettu Sahni (1966) esittämään Boltzmannin yhtälön ratkaisuun alueella, jossa höyrymolekyylin moolimassa

on pienempi kuin ilman. Fuchs-Sutuginin korjauskerroin voidaan esittää muodossa (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$\phi = \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.33Kn^2}. \quad (2.50)$$

Fuchs-Sutuginin korjauskertoimessa höyrymolekyylin vapaa matka lasketaan kaavasta (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$\lambda_v = 3D_{vap}\sqrt{\frac{\pi M_{vap}}{8RT}}. \quad (2.51)$$

Yhtälöistä 2.43, 2.44, 2.49 ja 2.50 saadaan hiukkasen halkaisijan kasvunopeudeksi

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4D_{vap}M_{vap}}{R\rho_{vap}d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \phi. \quad (2.52)$$

2.4.5 Latentin lämmön vaikutus hiukkasen kasvunopeuteen

Kun höyrymolekyylit kondensoituvat hiukkasen pinnalle hiukkasen pinnalla vapautuu latenttia lämpöä. Tämän vuoksi hiukkasen pintalämpötila kasvaa kunnes lämmön-siirto hiukkasen ja ympäristön välillä vakioituu. Hiukkasen ympärillä olevaa lämpö-tilakenttää kuvaa stationäärisessä ja pallosymmetrisessä tapauksessa lämpöyhtälö (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] = 0, \quad (2.53)$$

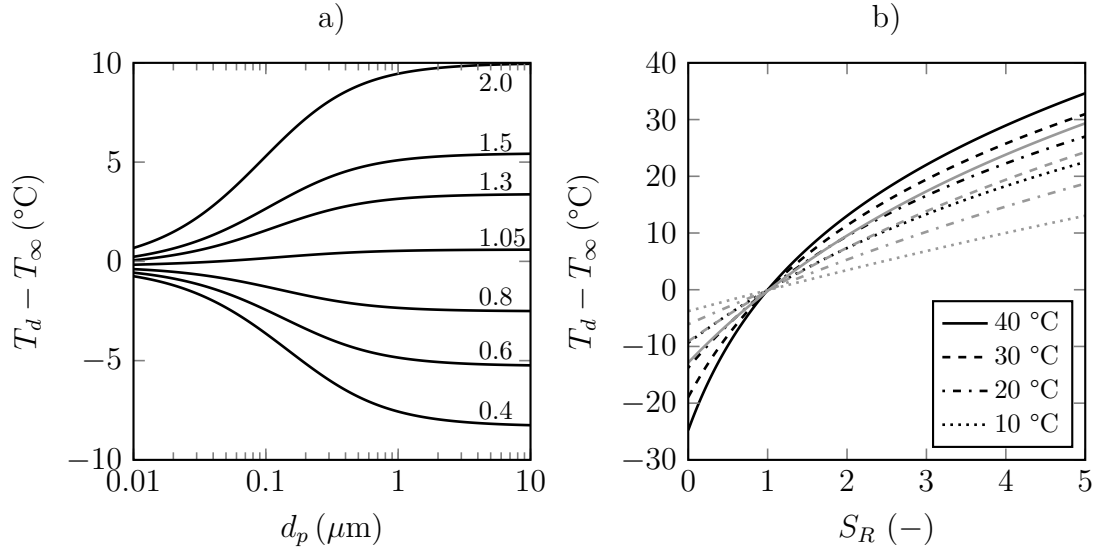
jonka reunaehdot ovat tässä tapauksessa $T(d_p/s) = T_d$ ja $T(\infty) = T_\infty$. Ratkaisuksi saadaan (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$T(r) = T_\infty + \frac{d_p}{2r} (T_d - T_\infty). \quad (2.54)$$

Hiukkasen pintalämpötila T_d saadaan määritettyä, kun tarkastellaan energian säilymistä. Höyryn kondensoituessa vapautuva latenttilämpö on oltava yhtä suuri kuin hiukkasen pinnalta ilmaan johtuva lämpö ja hiukkasen pinnalta hiukkaseen johtuva lämpö, jolloin energiayhtälöksi saadaan (Seinfeld ja Pandis 2006)

$$J_{vap}v_{vap}\rho_{vap}H = -k_{ilma}\pi d_p^2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d_p/2} - k_p\pi d_p^2 \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=d_p/2}, \quad (2.55)$$

missä H on latentti kondensoitumislämpö, k_{ilma} on ilman lämmönjohtavuus ja k_p on hiukkasen lämmönjohtavuus. Yhtälön oikealla puolella oleva jälkimmäinen lauseke, joka kuvaa lämmön johtumista hiukkaseen, voidaan jättää useassa tilanteessa huomioimatta. (Seinfeld ja Pandis 2006) Tämä tarkoittaa sitä, että vapautuva latentti lämpö johtuu kokonaisuudessaan ilmaan. Kun yhtälöön 2.55 sijoitetaan yhtälöt 2.44,



Kuva 2.3: Vesihiukkasen ja ympäristön lämpötilaero a) hiukkaskoon ja saturaatiosuhteen funktiona ympäristön lämpötilassa 20 °C b) saturaatiosuhteen ja ympäristön lämpötilan funktiona hiukkaskoilla 1 μm (—) ja 0.1 μm (—).

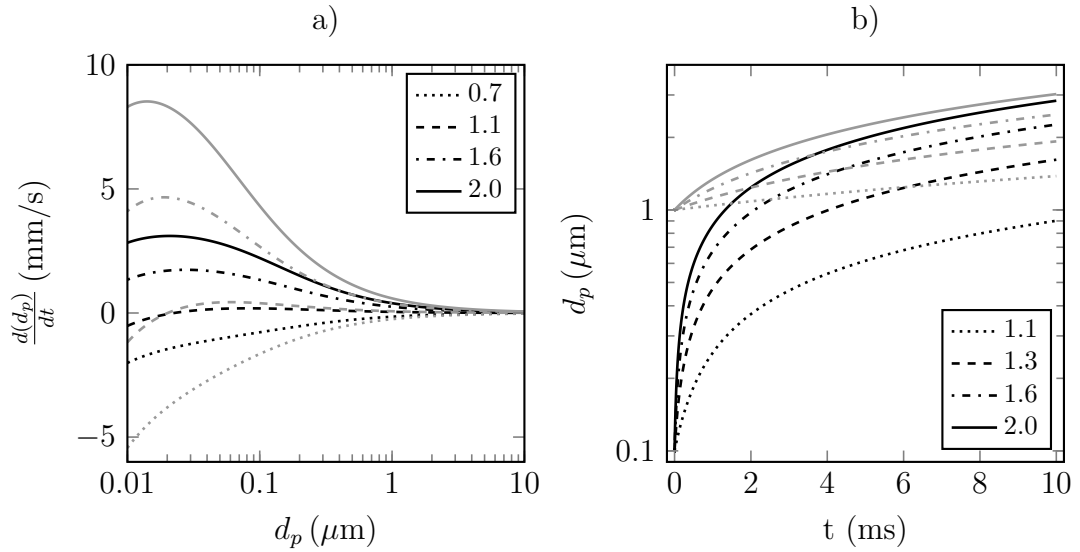
2.49 ja 2.50 sekä 2.54 saadaan hiukkasen pintalämpötilalle yhtälö

$$T_d - T_\infty = \frac{D_{vap} M_{vap} H}{R k_{ilma}} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \phi. \quad (2.56)$$

Koska höyryn osapaine hiukkasen pinnalla p_d riippuu hiukkasen pintalämpötilasta T_d , joudutaan saatu yhtälö ratkaisemaan numeerisesti. Kuvassa 2.3 on esitetty vesihiukkasen lämpötilaero ympäristöön nähden hiukkaskoon, saturaatiosuhteen sekä ympäristön lämpötilan funktiona. Kuvasta 2.3 a) havaitaan selvästi Kelvin-ilmiön vaikutus hiukkasen kasvuun. Saturaatiosuhteella 1.05 noin alle 40 nm hiukkasilla hiukkasella on pienempi lämpötila kuin ympäristöllä, mikä tarkoittaa sitä, että tätä kokoa pienemmät hiukkaset haihtuvat ja suuremmat puolestaan kasvavat. Pienillä hiukkaskoilla hiukkasen lämpötila ei muutu kovinkaan paljoa vaikka saturaatiosuhde olisikin suuri. Hitaassa kasvussa tai haihtumisessa ($S_R \approx 1$) hiukkasen lämpötilan muutos on hyvin pieni hiukkaskoosta riippumatta. Kuvasta 2.3 b) nähdään, että mitä kylmempi ympäristö on sitä vähemmän hiukkasen lämpötila muuttuu. Tämä johtuu siitä, että matalammassa lämpötilassa kylläinen höyrynpaine on pienempi, jolloin kasvunopeus on pienempi ja latenttia lämpöä vapautuu vähemmän.

2.4.6 Hiukkasten haihtuminen

Hiukkasten haihtuminen on käänteinen prosessi kondensaatiokasvulle, joten kaikki edellisissä kappaleissa esiintyneitä kaavoja voidaan käyttää myös haihtumisen laskentaan. Tällöin kasvunopeuksien arvoista tulee negatiivisia, mikä tarkoittaa hiukkasten haihtumista. Kuvassa 2.4 a) on esitetty hiukkasten kasvamista ja haihtumista erilai-



Kuva 2.4: a) Vesihiukkasen kasvunopeus hiukkaskoon ja saturaatiosuhteen funktiona ympäristön lämpötilassa 20 °C (—) ja 40 °C (—). b) Vesihiukkasen halkaisija ajan ja saturaatiosuhteen funktiona, kun hiukkasen alkukoko on 0.1 μm (—) ja 1.0 μm (—).

silla supersaturaatoiden arvoilla ja ympäristön lämpötiloilla. Nähdään, että pienillä supersaturaatioilla kasvunopeudet ovat hiukkaskoosta riippumatta melko pieniä. Suurilla supersaturaatioilla pienet hiukkaset kasvavat hyvin nopeasti. Lämpötilalla on merkittävä vaikutus kasvunopeuksiin, mikä nähdään myös kuvasta. 10 nm hiukkasella kasvunopeus on melkein puolet suurempi suuremmalla lämpötilalla. Kuvassa 2.4 b) on esitetty 0.1 μm ja 1 μm kokoisen hiukkasen kasvua erilaisilla supersaturaatioilla. Suurilla supersaturaatioilla pienempi hiukkanen saa hyvin nopeasti kurottua eron hiukkaskoossa ja 10 millisekunnin kuluttua ne kasvavat melkein samassa koossa. Tämä johtuu siitä, että suurilla hiukkaskoilla kasvunopeus on kääntäen verrannollinen halkaisijaan.

2.4.7 Kondensaatiokasvuun vaadittavan supersaturaation tuottaminen

Jotta hiukkasia voidaan kondensaatiokasvun avulla kasvattaa, täytyy tuottaa supersaturaatioita. Supersaturaatioita voidaan tuottaa ainakin neljällä erilaisella tavalla.

Adiabaattinen jäähtyminen

Supersaturaatio voidaan tuottaa hyödyntämällä adiabaattista jäähtymistä. Tässä tapauksessa aerosolia pumpataan tilaan, joka on kyllästetty kasvatusaineena käytettävällä höyryllä. Kun tila on täyttynyt aerosolilla, tila suljetaan. Tämän jälkeen

tilan tilavuutta kasvatetaan tai tilan painetta pudotetaan äkillisesti, jolloin tapahtuu adiabaattinen jäähtyminen hyvin nopeasti. Tällöin kaasun lämpötila laskee, mutta höyryn määrä tilavuudessa säilyy, jolloin syntyy supersaturaatiotila ja tilassa olevien hiukkasten päälle höyry alkaa kondensoitua. Adiabaattisessa jäähtymisessä syntyvä supersaturaatio voidaan laskea kaavasta (Cheng 2011)

$$S_R = \frac{p_s(T_i)}{p(T_f)} \frac{P_f}{P_i}, \quad (2.57)$$

missä T_i ja T_f ovat lämpötila ennen adiabaattista jäähtymistä ja sen jälkeen, vastavasti P_i ja P_f ovat tilan paine ennen jäähtymistä ja sen jälkeen. Ensimmäisen kerran adiabaattista jäähtymistä hiukkasten kasvattamiseen ja detektointiin käytti Aitken vuonna 1888. Suurena heikkoutena tässä tavassa on se, että virtaus on syklittäistä, jolloin adiabaattista jäähtymistä ei voi käyttää esimerkiksi hiukkaslukumäärälasurissa, joka on kytketty SMPS-laitteistoon. (Cheng 2011) Syklittäisyyden voisi toki poistaa ottamalla kokoajan näytettä ja ohjaamalla se välissä venttiilin avulla mittauskammioon, mutta tällöin vasteaika jää kuitenkin liian suureksi.

Kuuman ja kylmän kaasuvirran sekoittaminen

Kun kuuma kasvuaineella kyllästetty höyry sekoitetaan nopeasti (adiabaattisesti) turbulentsissa suihkussa kylmemmän aerosolivirtauksen kanssa, niin syntyy supersaturaatiotila. (Cheng 2011) Aerosolivirtaus voidaan myös halutessa kyllästyä höyryllä. Tällä menetelmällä kondensaatiohiukkaslaskureiden vasteaika saadaan erittäin lyhyeksi. Wang *et al.* (2002) raportoivat, että sekoitustyyppisellä-CPC:llä voidaan saavuttaa suorituskky, joka mahdollistaa SMPS-mittauksen teon kolmessa sekunnissa.

Diffuusioerotuminen laminaarissa virtauksessa

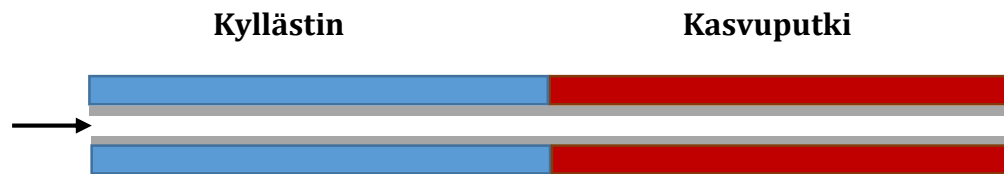
Supersaturaatio voidaan saada aikaan laminaarissa virtauksessa hyödyntämällä kaasun lämmönsiirron ja höyrymolekyylien massansiirron välistä nopeuseroa. Lewisin luku Le kuvaa kaasun lämmönsiirtoon suhdetta höyrymolekyylien massansiirtoon ja se määritellään seuraavasti (Poinot ja Veynante 2005)

$$Le = \frac{\alpha_g}{D_{vap}}, \quad (2.58)$$

missä α_g on kaasun termien diffusiviteetti ja D_{vap} on kasvuaineen diffuusiokerroin kaasussa. Diffuusioerotumiseen perustuvat laitteet voidaan jakaa kahteen osaan Lewisin luvun avulla.

Kun käytetty kasvuaine on sellainen, että Lewisin luku on suurempi kuin yksi,

niin laminaarissa virtauksessa lämmänsiirto on nopeampaa kuin massansiirto. Tällaisia kasvuaineita ovat esimerkiksi etanoli ja butanoli. Supersaturaatio saadaan tällöin aikaan seuraavasti. Laminaari virtaus ensin kyllästetään kasvatusaineella ns. saturaattorissa, jossa virtaus kulkee nestealtaan tai kasvatusaineella kyllästetyn huokoisen sukan (engl. wick) läpi. Saturaattorin seinämät on lämmitetty ja viipymäaika on tarpeeksi suuri, jotta koko kaasuvirtaus kyllästyy. Tämän jälkeen lämmin kasvatusaineella kyllästetty kaasuvirtaus johdetaan joko putkeen tai rakoon, jonka seinämät pidetään saturaattoria kylmemmässä lämpötilassa. Tätä kutsutaan kondenseriksi (engl. condenser). Kondenseriin syntyy supersaturaatiotila, koska lämpö siirtyy seinämille nopeammin kuin höyrymolekyylit. Syntyvä supersaturaatiotila on paikkariippuvainen kondenserissa. Tarkka supersaturaatioprofili riippuu kondenserin rakenteesta, virtausnopeudesta, höyryn diffuusiokertoimen suhteesta kaasun termiseen diffusiviteettiin sekä saturaattorin ja kondenserin lämpötilaerosta. Supersaturaatioprofili saadaan selville ratkaisemalla virtauskenttä Navier-Stokesin yhtälöistä, höyryn pitoisuus ja kaasun lämpötila konvektio-diffuusio yhtälöstä. Suurin supersaturaatio saavutetaan kondenserin keskellä, jonka vuoksi tähän menetelmään perustuvissa kondensaatiohiukkaslaskureissa käytetään suojailmavirtausta pitämään hiukkaset kondenserin keskellä. (Cheng 2011)



Kuva 2.5: Diffuusioerottumiseen perustuvan vesikasvattimen periaatekuva. Punaisen väristä elementtiä lämmitetään ja sinistä jäähdytetään. Harmaa alue esittää vedellä kostutettua sukkaa. (Lewis ja Hering 2013)

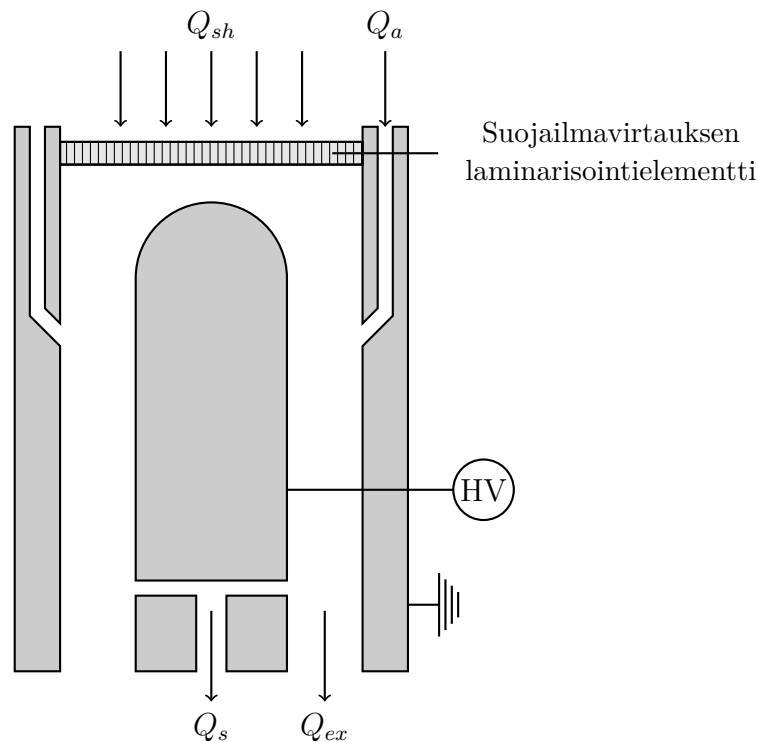
Jos Lewisin luku on pienempi kuin yksi, höyryn massansiirto on nopeampaa kuin lämmönsiirto. Esimerkiksi veden tapauksessa Lewisin luku on huoneenlämpötilassa noin 0.83. Tällöin edellä esitetty tapa ei ole tehokas, koska höyrymolekyylit diffundoituvat nopeammin kuin lämpö siirtyy. Hering ja Stolzenburg (2005) näyttivät veden tapauksessa, että tällöin supersaturaatio jää pienemmäksi kuin jos pelkästään sekoitettaisiin kuumaa ja kylmää kosteaa ilmaa. He osoittivat myös, että suurin supersaturaatio saadaan aikaseksi kuvan 2.5 esittämällä tavalla. Rakenne koostuu huokoisesta putkesta (engl. wick), joka on kostutettu koko matkaltaan vedellä. Alkuosaa huokoisesta putkesta jäähdytetään ja loppuosaa lämmitetään. Kyllästimen (engl. conditioner) tehtävänä on kyllästää kaasu vedellä sekä vakiodia kaasun lämpötila. Tämän jälkeen kaasu kulkee huokoisen putken lämpimään osioon, jota kutsutaan

kasvuputkeksi (engl. growth tube). Kasvuputken keskiosaan syntyy suurin supersaturaatio, koska vesihöyry siirtyy nopeammin kasvuputken seinämiltä putken keskelle päin kuin lämpö.

3. AEROSOLIMITTALAITTEITA

3.1 Differentiaalinen liikkuvuusanalyysaattori

Differentiaalinen liikkuvuusanalyysaattori (DMA, Differential Mobility Analyzer) on aerosolimittalaite, jolla voidaan valita leveästä monodispersiivisestä aerosolijakaumasta hyvin kapea sähköinen liikkuvuusfraktio. (Knutson ja Whitby 1975) Kuvassa 3.1 on esitetty periaatekuva sylinterimäisestä DMA:sta. Sylinterimäinen DMA koostuu



Kuva 3.1: Sylinterimäisen differentiaalisen liikkuvuusanalyysaattorin (DMA) periaatekuva.

kahdesta samankeskeisestä sylinteristä, joiden välissä on sähkökenttä. Ulkosylinteri on maadoitettu ja sisäsylinterissä on korkeajännite U . Sylintereiden välissä kulkee suojailmavirtaus (Q_{sh}). Alkuperäinen varattu hiukkasjakauma ohjataan ulkosylinterissä olevasta kapeasta annulaarisesta raosta (Q_a) sylintereiden väliseen virtaukseen ja sähkökenttään. Hiukkaset alkavat kulkeutua alaspäin DMA:ssa ja samalla sähkökenttä taivuttaa niiden ratoja kohti tai poispäin keskisynteristä riippuen siitä onko hiukkasella positiivinen vai negatiivinen varaus. Kapea liikkuvuuskoefraktio

ohjataan näytevirtauksena (Q_s) keskisyntlerin lopussa olevasta kapeasta annulaarista raosta ulos DMA:sta. Muut hiukkaset tarttuvat joko DMA:n seinille tai tulevat poistovirtauksen (Q_{ex}) mukana ulos DMA:sta. DMA:n jokaiselle virtaukselle voidaan käyttää eri tilavuusvirtausta, mutta yleensä DMA:ta käytetään siten, että suojailma- ja poistoilmavirtaus ($Q_{sh} = Q_{ex}$) ovat yhtä suuria, jolloin myös aerosolivirtaus ja näytevirtaus ovat yhtä suuria ($Q_a = Q_s$).

Jos hiukkasten diffuusioliikettä ei huomioida DMA:sta pääsee näytevirtaukseen kapea kolmion muotoinen sähköinen liikkuvuusjakauma. Seuraavat yhtälöt DMA:n läpäisykolmioille olettavat, että virtaukset ovat edellä mainittuun tapaan tasapainossa ($Q_{sh} = Q_{ex}$). Kolmion keskikohdassa hiukkasten läpäisy on 1 ja tätä vastaava sähköinen liikkuvuus saadaan laskettua kaavasta (Flagan 2011)

$$Z^* = \frac{Q_{sh} \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)}{2\pi UL}, \quad (3.1)$$

missä Q_{sh} ja Q_{ex} ovat DMA:n suojailma ja poistovirtaus, R_2 on ulkosyntlerin sisäsäde ja R_1 on sisäsyntlerin ulkosäde, U on jännite ja L on analyysiosan pituus. Vastaavasti kolmion reunoilla läpäisy on 0 ja reunoja vastaavat sähköiset liikkuvuudet ovat (Flagan 2011)

$$Z_{reuna} = \left(1 \pm \frac{Q_a}{Q_{sh}} \right) Z^*. \quad (3.2)$$

Jos virtaukset eivät ole tasapainossa, niin kolmion kärjen arvo laskee ja muuttuu tasaiseksi. Diffuusion vuoksi pienillä hiukkasilla DMA:n läpäisyfunktio on muovautunut kolmiosta gaussimaiseksi. (Flagan 2011)

Differentiaalisella mobiliteettikoko luokittelijalla (DMPS, Differential Mobility Particle Sizer) voidaan mitata aerosolin lukumääräpitoisuuskokojakauma. (Fissan *et al.* 1983) Se koostuu neutraloijasta, DMA:sta ja hiukkaslukumäärämittarista kytkettynä DMA:n näytevirtaukseen, joka voi olla esimerkiksi kondensatiohiukkaslaskuri (CPC) tai Faraday Cup -elektrometri (FCE). Ideana on muuttaa DMA:n jännitettä askeleittain käyden läpi haluttu jännitealue ja odottaa tasoittumista jokaisen jännitteen muutoksen jälkeen, minkä jälkeen pitoisuus mitataan. Neutraloijan tehtävänä on saattaa aerosoli tunnettuun varausjakaumaan, jotta muunnos sähköisestä liikkuvuudesta hiukkaskooksi voidaan tehdä. Tämän jälkeen yhtälöistä 2.13 ja 3.1 saadaan laskettua kyseisiä jännitteitä vastaavat hiukkaskoot, kun oletetaan että hiukkasen varaus on yksi. Lukumääräjakauma saadaan suoraan laskettua suoraan kaavasta

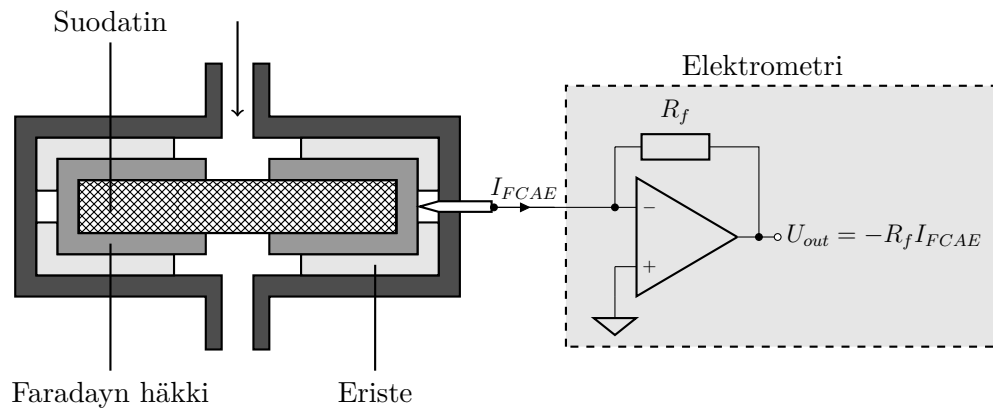
$$\frac{dN}{d \log d_p} = \frac{2N_{tot}}{\alpha_1 \log \left(\frac{d_{p,2}}{d_{p,1}} \right)}, \quad (3.3)$$

missä N_{tot} on mitattu lukumääräpitoisuus ja α_1 on yhdesti varautuneiden hiukkasten varautumistodennäköisyys tietylle DMA:n jännitettä vastaavalle hiukkaskoolle ja

$d_{p,i}$ ovat DMA:n kolmion reunojen hiukkaskoot. Kerroin 2 tulee siitä, että kolmio on muunneltu suorakulmioksi. Neutraloija synnyttää bipolaarisen varausjakauman ja hiukkasten monivarautumista saattaa esiintyä, joka täytyy korjata tulosten laskennassa. Sillä kahdella eri kokoisella hiukkasella voi olla sama sähköinen liikkuvuus, jos niiden varausluvut poikkeavat toisistaan. Jolloin samalla jännitteellä DMA:sta pääsee läpi eri kokoisia hiukkasia. Tätä ongelmaa ei ole, jos tiedetään että mitatut hiukkaset ovat yhdesti varattuja. (Flagan 2011)

3.2 Faradayn kuppi elektrometri aerosolimittalaitteena ja koronavirusaajan kalibroinnissa

Kuvassa 3.2 on esitetty periaatteellinen kuva Faradayn kuppi aerosolielektrometrin rakenteesta. Aerosoli varattuine hiukkasineen virtaa Faradayn kupin sisällä olevaan



Kuva 3.2: Faradayn kuppi aerosolielektrometrin (FCAE) periaatteellinen rakenne.

Faradayn häkkiin, joka on sähköisesti eristetty kupin muista osista. Faradayn kupin ulkoreunat on maadoitettu. Faradayn häkin sisällä on korkeansuodatustehokkuuden suodatin, johon aerosolihiukkaset kerääntyvät. Kaasu ilman hiukkasia virtaa ulos Faradayn häkissä olevasta ulostulosta. Kun Faradayn häkki maadoitetaan elektrometrin kautta, niin suodattimelle kertynyt varaus pyrkii neutraloitumaan. Positiivisesti varattujen hiukkasten tapauksessa suodattimen varaus on positiivinen, joten elektrometrin maasta virtaa elektroneja, mikä voidaan mitata virtana. Negatiivisten hiukkasten tapauksessa elektroneja virtaa elektrometrin läpi maahan. (Dhaniyala *et al.* 2011; TSI 2006)

Elektrometrillä mitattava virta I_{FCAE} riippuu hiukkasten keskimääräisestä varausluvusta, lukumääräpitoisuudesta ja tilavuusvirtauksesta Faradayn kupin läpi Q_{FCAE} seuraavasti (TSI 2006)

$$I_{FCAE} = \bar{n}eQ_{FCAE}N_{tot}. \quad (3.4)$$

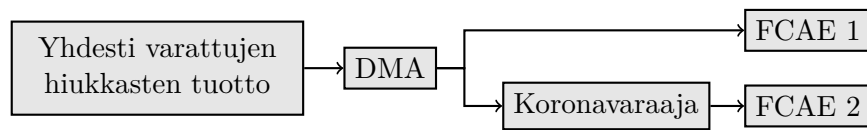
Jos Faraday kuppi elektrometriä ennen on ollut koronavaraaja, niin mitattu FCAE:lla mitattu virta syntyy ainoastaan varaajasta ulospääseistä varatuista hiukkasista. Tälöin kaavassa 3.4 oleva pitoisuus on varaajasta ulospäässeiden varattujen hiukkasten pitoisuus N_{out}^c ja keskimääräinen varausluku on varaajasta ulospäässeiden varattujen hiukkasten keskimääräinen varausluku $n_{exit}^c(d_p)$. Joten FCAE:lla mitatuksi virraksi saadaan

$$I_{FCAE}(d_p) = \bar{n}_{exit}^c(d_p) e Q_{FCAE} N_{out}^c. \quad (3.5)$$

Jotta virrasta voidaan laskea hiukkasten pitoisuus varaajan sisäänmenossa, mikä on suure jota yleensä halutaan mitata, niin varaajan ulkoinen varautumistehokkuus $\epsilon_{extr}(d_p)$ täytyy tietää. Tämän määritelmää käyttämällä saadaan FCAE:n virraksi

$$I_{FCAE}(d_p) = \bar{n}_{exit}^c(d_p) \epsilon_{extr}(d_p) e Q_{FCAE} N_{in}, \quad (3.6)$$

josta hiukkasten lukumääräpitoisuus varaajan sisäänmenosta voidaan laskea FCAE:n virtalukemasta, kunhan varaajan ominaisuudet, hiukkaskoko ja tilavuusvirtaus tiedetään. Edellä oleva yhtälö pätee kaikkiin sähköisiin aerosolimittalaitteisiin, joissa hiukkasten pitoisuus määritetään mittaamalla koronavaraajalla varattujen hiukkasten virtaa elektrometrillä riippumatta siitä onko hiukkaset ensin eroteltu kokoluokittain aerodynaamisesti niin kuin ELPI:ssä tai sähköisen liikkuvuuden perusteella kuten EEPs:ssä. Yhtälöstä 3.6 nähdään, että koronavaraaja kalibroimiseksi lukumääräpitoisuuden mittaamiseen täytyy ainoastaan kalibroida tulo $\bar{n}_{exit}^c(d_p) \epsilon_{extr}(d_p)$. Eikä tulon eri osia ole tarve kalibroida erikseen, jos ainoastaan lukumääräpitoisuuden mittausta tarvitaan. Diplomityössä Harra (2010) on esitetty tapoja, joilla osat voidaan kalibroida erikseen. Monesti aerosoliteknikassa tulosta käytetään termiä Pn-luku $Pn(d_p)$, jota käytetään tässä työssä jatkossa.



Kuva 3.3: Esimerkki mittausjärjestelystä koronavaraajan Pn-luvun määrittämiseksi hiukkaskoon funktiona.

Koronavaraajan kalibrointi hiukkaskoon funktiona onnistuu helposti yhtälöä 3.6 käyttämällä kahden FCAE:n avulla kuvan 3.3 mukaisessa mittausjärjestelyssä. Ensin tuotetaan yhdesti varattuja aerosolihiukkasia esimerkiksi SCAR:lla (Yli-Ojanperä *et al.* 2010), jotka tämän jälkeen kokoluokitellaan DMA:lla. Hiukkasten polariteetti valitaan päin vastaiseksi kuin koronavaraaja polaritettiin, jotta Pn-lukua ei yliarvioi-da kappaleessa 2.2.5 esitetyn mukaisesti. DMA:n jälkeen virtaus haaroitetaan kahteen osaan. Toisessa haarassa hiukkaset kulkeutuvat ensimmäiselle Faradayn kuppi ae-

rosolielektrometrille (FCAE 1), kun taan toiseen haaraan on kytketty kalibroitava koronavaraaja sekä koronavaraajan perään toinen Faradayn kuppi aerosolielektrometrille (FCAE 2). Kalibrointitulos saadaan suoraan FCAE:ien virtojen suhteen avulla seuraavasti. Ensimmäisessä FCAE:ssa mitattu virta voidaan lausua seuraavasti

$$I_{FCAE_1} = eQ_{FCAE_1}N_{tot}, \quad (3.7)$$

koska mitataan yhdesti varattuja hiukkasia. Toisin sanoen ensimmäisen FCAE:n tehtävänä on mitata varaajien menevien hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus. Toisen FCAE:n virta saadaan kaavasta 3.6. Kun Faradayn kuppi aerosolielektrometrien virrat jaetaan keskenään saadaan

$$\left| \frac{I_{FCAE_2}}{I_{FCAE_1}} \right| = \left| \frac{Pn(d_p)eQ_{FCAE_2}N_{tot}}{eQ_{FCAE_1}N_{tot}} \right| = \left| \frac{Pn(d_p)Q_{FCAE_2}}{Q_{FCAE_1}} \right|, \quad (3.8)$$

josta saadaan ratkaistua

$$Pn(d_p) = \left| \frac{I_{FCAE_2}}{I_{FCAE_1}} \frac{Q_{FCAE_1}}{Q_{FCAE_2}} \right|, \quad (3.9)$$

mikä redusoituu muotoon

$$Pn(d_p) = \left| \frac{I_{FCAE_2}}{I_{FCAE_1}} \right|, \quad (3.10)$$

jos tilavuusvirtaukset ovat samat. Itseisarvot esiintyvät kaavoissa sen takia, että toisessa FCAE:ssa mitataan positiivinen virta ja toisessa negatiivinen. Hiukkaskoko saadaan suoraan DMA:n parametreista yhtälöiden 2.13 ja 3.1 avulla. Tätä mittausta toistetaan hiukkaskoon funktiona, jolloin saadaan varaajan Pn-käyrä kalibroitua hiukkaskoon funktiona.

3.3 Koronavaraajaa hyödyntäviä aerosolimittalaitteita

Yksinkertaisimmat koronavaraajaa hyödyntävät mittalaitteet koostuvat diffuusiovaraajasta sekä ioniloukusta ja Faradayn kuppi elektrometrinä, joita kutsutaan diffuusiovaraajasensoreiksi (DCS, Diffusion Charging Sensor) Laitteen alussa hiukkaset varataan diffuusiovaraajassa, jonka jälkeen ioniloukun tehtävänä on poistaa koronapurkauksessa syntyneet varautumisprosessissa ylimääräiseksi jääneet ionit pienen voimakkuuden sähkökentässä, jotta ne eivät synnytä virtaa elektrometrillä. Laite siis mittaa koko aerosolin tuottamaa virtaa koronavaraajan jälkeen, koska yleensä aerosolit ovat polydispersiiviä ja varaajien Pn-luku riippuu hiukkaskoosta, niin tällaisilla laitteilla ei voi suoraan mitata hiukkasten lukumääräpitoisuutta. Kalibroinnin kautta se on mahdollista, mutta tämänkin jälkeen se rajoittuu ainoastaan samanlaisten aerosolipopulaatioiden mittaamiseen kuin millä kalibrointi on tehty.

Yksinkertaisen rakenteen vuoksi kaupallisia DCS-laitteita on saatavilla runsas kirjo. Valmistajat ovat pyrkineet optimoimaan ja kalibroimaan laitteita erilaisiin tarkoituksiin, jolloin elektrometrin virrasta voidaan päätellä esimerkiksi keuhkocodepositoiva pinta-alapitoisuus ja hiukkasten kokonaispituuden kokonaispitoisuus eli kuinka pitkä ketju tietyssä tilavuudessa olevista hiukkasista muodostuisi, jos ne laitettaisiin peräkkäin. Esimerkiksi TSI:n valmistama EAD 3070A (Electrical Aerosol Detector) perustuu perinteiseen DCS-sensoriin. Se koostuu positiivista turbulenttisen jetin diffuusiokoronaavaajasta, jonka jälkeen ionit poistetaan ioniloukussa, joka on 20 voltin jännitteessä. Tämän jälkeen varautuneiden hiukkasten synnyttämä virta mitataan Faradayn kuppi elektrometrillä. Laite käyttää patentoitua rakennetta varaajassa, jossa Pn -tulo on likimain verrannollinen hiukkasen halkaisijaan ($Pn \propto d_p^{1.133}$). Tällöin laitteen elektrometrin mittaama virta on suoraan verrannollinen hiukkasten kokonaispituuden pitoisuuteen. TSI:n NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor) on rakenteeltaan samanlainen kuin EAD, mutta siinä ioniloukussa käytetään kahta eri jännitettä, jotka ovat suurempia kuin EAD:ssa. Tällä on pyritty siihen, että mitattu virta korreloisi paremmin erilaisten keuhkocodepositiopinta-alapitoisuuksien kanssa. (Dhaniyala *et al.* 2011; Fissan *et al.* 2007)

Koronaavaajaa voidaan hyödyntää hiukkasten kokojakaumaa määrittäessä. Sähköisessä alipaineimpaktorissa (ELPI, Dekati Ltd.) hiukkaset varataan suorassa koronaavaajassa ja ionit poistetaan ioniloukulla. Tämän jälkeen hiukkaset erotellaan aerodynaamisen hiukkaskoon perusteella alipaineimpaktorissa, jossa on 12 tai 14 impaktoriastetta peräkkäin toisistaan sähköisesti eristettynä mallista riippuen. Impaktorin toiminta perustuu siihen, että yhdessä tai useammassa suuttimessa kiihdytetty kaasuvirtaus laitetaan törmäämään impaktiolevyyn, jolloin virtaus kaartuu jyrkästi impaktioasteen kohdalla. Jos hiukkasten aerodynaaminen koko on liian suuri hiukkaset eivät kykene taipumaan kaasuvirtauksen mukana vaan ne impaktoituvat törmäyslevyyn. Suihkun nopeutta muuttamalla voidaan vaikuttaa impaktorin katkaisukohtaan. Impaktiolevyille törmäävien hiukkasten virta mitataan monikanavaelektrometrillä. Varaajan kalibroinnin avulla virroista saadaan laskettua kullekin impaktiolevylle törmänneiden hiukkasten lukumääräpitoisuus impaktioasteittain. Kun kaikkien impaktoriasteiden katkaisukohdat tiedetään, niin hiukkasten aerodynaaminen kokojakauma voidaan määrittää inversion avulla. (Keskinen *et al.* 1992; Järvinen *et al.* 2014)

EMS-laitteilla (Electrical Sensing Mobility Spectrometer, sähköistä detektiota käyttävä liikkuvuusluokittelija) voidaan mitata hiukkasten liikkuvuuskokojakauma sähköisellä menetelmällä. Ensin sisään tuleva aerosoli varataan koronaavaajalla. Tämän jälkeen varattu aerosoli johdetaan annulaariseen rakoon sisäsynterin läheisyyteen. Annulaarisen raon muuhun osaan puhalletaan suojailmavirtaus. Annulaarisessa raossa on sähkökenttä, joka on muodostettu positiivisessä jännitteessä

olevasta sisäsylinteristä ja maadoitetusta ulkosylinteristä. Lisäksi yleensä sisäsylinteri on jaettu useampaan osaan sähköisesti eristettyinä ja jokainen osa on eri jännitteessä. Tällä pyritään siihen, että mitattaavaa liikkuvuusaluetta saadaan laajennettua helpommin verrattuna tilanteeseen, jossa koko sisäsylinteri on samassa jännitteessä. Hiukkaset liikkuvat sähkökentässä kohti ulkosylinterille asetettuja keräysrenkaita (tyypillisesti n. 20 kpl), joille hiukkaset törmäävät eri keräysrenkaille sähköisen liikkuvuuden perusteella. Keräysrenkailta hiukkasten virta mitataan elektrometrillä, jonka jälkeen koronavaraajan ja liikkuvuusanalysointilaitteen kalibrointia käyttämällä saadaan laskettua hiukkasten liikkuvuuskokojakauma. Etuna perinteiseen DMPS tai SMPS mittaukseen on se, että koska sähkökenttää ei tarvitse muuttaa jännitettä diskreetittain muuttamalla (DMPS) tai liu'uttamalla (SMPS), niin päästään selvästi parempaan aikaresoluutioon, joka vaihtelee EMS-laitteesta riippuen sadan millisekunnin ja sekunnin välillä. Huonona puolena DMPS ja SMPS-mittaukseen on se, että alin mitattava pitoisuus on suurempi elektrometriin kohinasta johtuen. Kaupallisia tuotteita ovat esimerkiksi TSI:n FMPS sekä EEPs ja Cambustionin DMS500. (Dhanyala *et al.* 2011).

3.4 Kondensaatiokasvua hyödyntäviä aerosolimittalaitteita

Hiukkasten kondensaatiokasvua hyödynnetään kondensaatiohiukkaslaskureissa (CPC, Condensation Particle Counter) hiukkasten lukumääräpitoisuuden mittaamiseen. Aluksi hiukkaset kasvatetaan muodostamalla supersaturaatiotila halutulle kasvuaikavälille. Kaupallisissa tuotteissa kasvuaineina käytetään butanolia, dietyleeniglykolia sekä vettä. Kasvatuksen jälkeen hiukkasten lukumääräpitoisuus saadaan mittaamalla laservalon sironnassa syntyneiden pulssien määrästä. Suurilla pitoisuuksilla pulssit menevät päällekkäin eikä yksittäisiä pulsseja voida laskea, jolloin täytyy mitata sironnan intensiteettiä. (Cheng 2011)

Orsini *et al.* (2003) ovat käyttäneet veden kondensaatiokasvua hiukkasten keräämiseksi veteen. Laitteesta käytetään nimitystä PILS (particle-into-liquid-sampler). Siinä hiukkaset kasvatetaan vedellä ensin 1-4 μm kokoisiksi, jonka jälkeen hiukkaset impaktoidaan vesivirtauksella huuhdeltuun impaktiolevyyn. Impaktiolevyltä tuleva hiukkaset sisältävä vesivirtaus voidaan tämän jälkeen johtaa analyysilaitteille, joilla voidaan määrittää aerosolin kemiallinen koostumus reaaliajassa.

4. VEDEN KONDENSAATIOKASVUUN PERUSTUVA VARAUSLAITTEISTO

Työssä käytetty varauslaitteisto koostuu kolmesta osasta – veden kondensaatiokasvuun perustuvasta kasvattimesta, unipolaarisesta positiivisesta koronavaraajasta ja ioniloukusta. Kasvattimen tehtävänä on kasvattaa hiukkaset alkuperäistä kokoaan suuremmiksi, jolloin niiden saama varaus koronavaraajassa on suurempi kuin, jos ne varattaisiin alkuperäisessä koossaan. Ioniloukun tehtävä on poistaa koronavaraajassa syntyneet ionit, jotta ne eivät häiritse mittausta.

4.1 Laitteiston suunnittelu

Kun työssä käytettyä varauslaitteistoa suunniteltiin seuraaviin asioihin kiinnitettiin erityistä huomioita:

1. Mahdollisimman pienten hiukkasten aktivointi ilman homogeenista nukleaatiota.
2. Latentista lämmöstä ja veden vähenemistä johtuvien pitoisuusriippuvuuksien minimointi suhteessa haluttuun kasvukokoon.
3. Kaasun kastepiste kasvatuksen jälkeen.
4. Koronavaraajan rakenne ja kosteuden kesto.

Jotta varauslukua voidaan kasvattaa tällä menetelmällä, täytyy hiukkasten kasvaa. Tämän vuoksi hiukkasten kasvu pitäisi saada alkamaan mahdollisimman pienestä hiukkaskoosta. Tämä onnistuu kasvattamalla Kelvin-yhtälön mukaisesti supersaturaatiota muuttamalla kasvatuksen toimintaparametreja. Supersaturaatiota ei voi kuitenkaan kasvattaa rajatta. Ylärajan supersaturaatiolle määrää veden homogeeninen nukleatio. Homogeenisessa nukleaatiossa vesimolekyylit alkavat muodostaa uusia hiukkasia keskenään, jotka vääristävät mittaustuloksia. (Hering ja Stolzenburg 2005)

Kuten kappaleessa 2.4.5 esitettiin hiukkasen pinnalle tiivistyvä vesi vapauttaa latenttia lämpöä, joka siirtyy kaasufaasiin ja näin ollen lämmittää kaasua, mikä johtaa supersaturaation pienenemiseen. Vapautuva lämpöteho tilavuutta kohden

saadaan kaavasta

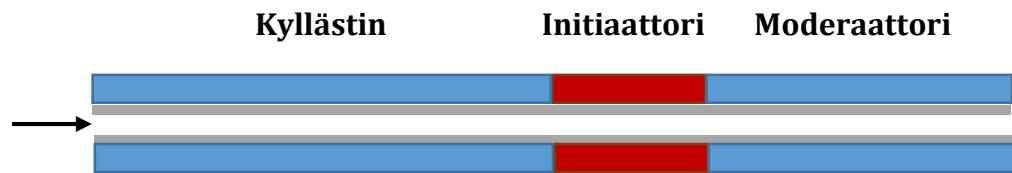
$$\frac{\dot{Q}}{V_g} = \frac{\pi}{2} \rho_{vap} H d_p^2 \frac{d(d_p)}{dt} N_{tot}. \quad (4.1)$$

Lisäksi kasvun aikana kaasufaasista siirtyy vettä hiukkasfaasiin, mikä vaikuttaa supersaturaatioprofiiliin kasvattimessa. Kaasufaasissa olevien vesimolekyylien pitoisuuden muutos saadaan kaavasta

$$\frac{dN_{vap}}{dt} = - \frac{\frac{\pi}{2} d_p^2 \frac{d(d_p)}{dt} N_{tot}}{v_{vap}}, \quad (4.2)$$

Yhtälöistä nähdään, että mitä suurempi hiukkasten pitoisuus on sitä enemmän latenttia lämpöä vapautuu ja sitä vähemmän höyrymolekyyliä on kaasufaasissa. Näiden kahden asian vuoksi kasvattimessa tuotettu supersaturaatio pienenee pitoisuuden kasvaessa. Koska kasvunopeus riippuu supersaturaatiosta, niin hiukkasten loppukoko kasvatuksen jälkeen pienenee myös pitoisuuden kasvaessa. Mikä johtaa siihen, että tällä menetelmällä saatu varausluku riippuu hiukkasten lukumääräpitoisuudesta. Lewis ja Hering (2013) osoittivat, että kappaleessa 2.4.7 esitetyllä rakenteella pitoisuusriippuvuutta voidaan pienentää käyttämällä kasvuputkea, jolla on mahdollisimman pieni halkaisija. He mallinsivat useiden erilaisten parametrien vaikutusta ja lopputulos oli se, että jos pienillä pitoisuuksilla hiukkasen kasvukoko on suuri, niin tällöin myös pitoisuusriippuvuus on suurempi. Lisäksi he osoittivat, että veden tapauksessa latentin lämmön vapautuminen dominoi pitoisuusriippuvuutta verrattuna vesimolekyylien poistumiseen kaasufaasista. Tämä johtuu siitä, että veden latentti lämpö ja kylläinen höyrynpaine on suuri. Heidän tulosten perusteella pienemmällä putkella kasvukoko jää pienemmäksi, jolloin tällä menetelmällä varausluku jää pienemmäksi. Jää siis sovelluksesta riippuen päätettäväksi, että halutaanko saada mahdollisimman suuri varausluku vai halutaanko pitoisuusriippuvuus minimoida.

Kun tarkastellaan kappaleessa 2.4.7 esitettyä tapaa tuottaa supersaturaatio, niin siinä havaitaan yksi suuri puute. Kaasun kastepiste ulostulossa on hyvin suuri riippuen kasvuputken lämpötilasta. Kuitenkin suurempi kuin huoneen lämpötila käyttökelpoisilla lämpötiloilla. Tämä tarkoittaa sitä, että jos linjoja ja linjoissa olevia laitteita ei ole lämmitetty ulostulon jälkeen, niin vettä kondensoituu linjojen seinämille sekä laitteisiin, mikä saattaa johtaa kalliisiin laiterikkoihin. Joten kasvatuslaitteiston suunnittelussa tulisi ottaa huomioon ulostulon kastepiste. Hering *et al.* (2014) ovat pohtineet samaa ongelmaa ja ovat esittäneet ratkaisun tähän ongelmaan. Heidän ratkaisussaan hiukkasten kasvattamiseen käytetään kappaleessa 2.4.7 esitetyn kaksiosaisen kasvattimen sijaan kuvassa 4.1 esitettyä kolmiosaista kasvatinta. Kasvattimen perusrakenne on sama kuin ennenkin eli huokoinen kostutettu putki ja putken ensimmäistä osaa (kyllästintä) jäähdytetään, mutta nyt kasvuputkea on muokattu siten, että vain kolmasosaa kasvuputken alussa lämmitetään ja loppuosaa



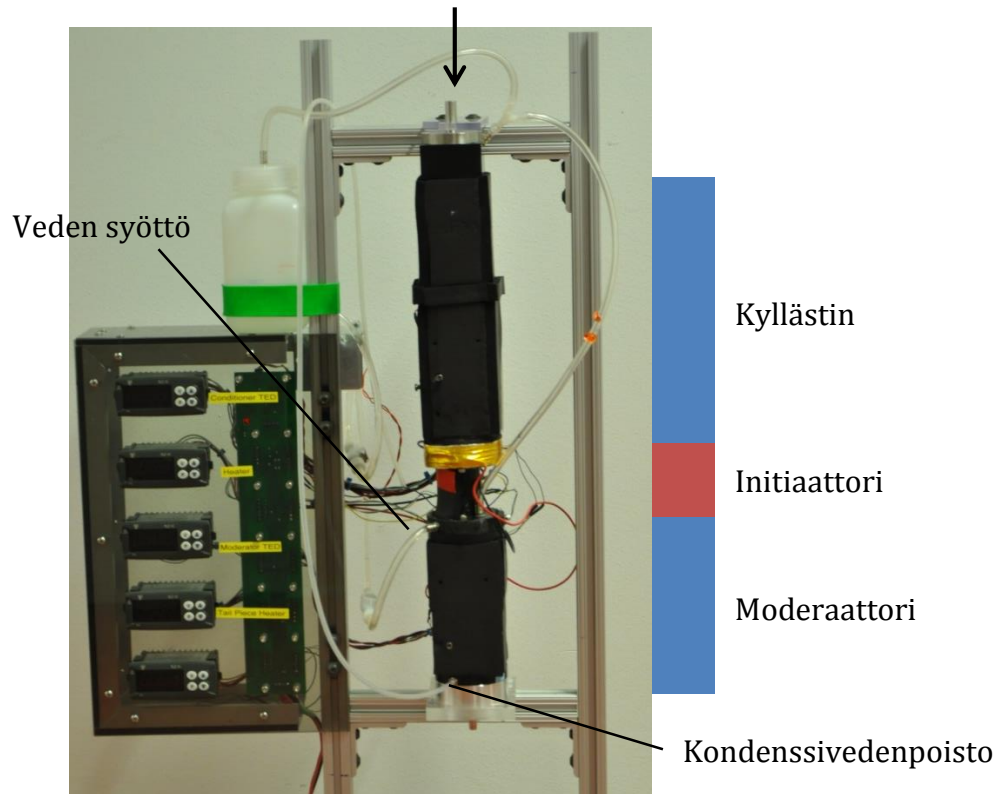
Kuva 4.1: Diffuusioerottumiseen perustuvan kolmiosaisen vesikasvattimen periaatekuva. Punaisen väristä elementtiä lämmitetään ja sinistä jäähdytetään. Harmaa alue esittää vedellä kostutettua sukkaa. (Lewis ja Hering 2013)

jäähdytetään. Jäähdytettyä osaa kutsutaan moderaattoriksi. Tällä rakenteella sää-
vutetaan se, että moderaattorin lämpötilaa säätämällä voidaan säädellä ulostulon
kastepistettä siten, että hiukkasten aktivointikoko ei muutu juurikaan. Kun mode-
raattoria jäähdytetään tarpeeksi saadaan kastepiste laskettua huoneenlämpötilaa
alemmaksi. Lämmitettyä osaa kutsutaan initiaattoriksi.

Koronavaraaja pitää sijoittaa heti kasvun jälkeen, jotta hiukkaset eivät ehtisi
haihtua pienemmiksi. Tämän vuoksi koronavaraaja tulisi suunnitella siten, että se
kestää kasvun jälkeen kasvattimesta kaasun mukana ulostulevan veden, jonka mää-
rää voidaan säätää edellä mainitulla kolmiosaisella kasvattimella. Jos koronavaraaja
on malliltaan turbulenttiseen suihkuun perustuva, niin huomiota tulee kiinnittää
turbulenssin aiheuttamiin kasvaneiden hiukkasten häviöihin sekä kaasun laimenemi-
seen, mikä nopeuttaa hiukkasten kuivumista. Lisäksi pitää huomioida, että vettä ei
pääse kondensoitumaan sellaisiin paikkoihin, mitkä johtaisivat koronapurkauksen
läpilyöntiin.

4.2 Kasvatuslaitteisto

Edellisessä kappaleessa esitettyjen syiden vuoksi kasvatuslaitteiston perusrakenteeksi
valittiin aikaisemmin mainittu kolmiosainen vesikasvatin, joka koostuu kostutetusta
ja jäähdytetystä kylästäimestä, kostutetusta ja lämmitetystä initiaattorista sekä jääh-
dytetystä moderaattorista. Lisäksi virtauskanava haluttiin valmistaa mahdollisim-
man pienihalkaisijaiseksi suorituskäytön kasvun aikaansaamiseksi. Tämä rakenne
mahdollistaa myös ulostulon kastepisteen säätämisen moderaattorin lämpötilaa sää-
tämällä, mikä helpottaa koronavaraajan suunnittelua. Markkinoilta löytyi yritys, joka
valmistaa edellä mainittuun rakenteeseen perustuvia hiukkasten vesikasvatuslaitteita
(Aerosol Dynamics, USA). Kasvatuslaite tilattiin heiltä mitoitetuna 5 lpm virtauk-
selle. Kuvassa 4.2 on esitetty työssä käytetty kasvatuslaite. Kylästäimen, initiaattorin
ja moderaattorin pituudet ovat 21 cm, 5 cm ja 11 cm, jokaisen osan välissä on n. 3
cm paksu lämmöneristyslaippa. Virtauskanava koostuu kolmesta putkesta, joiden

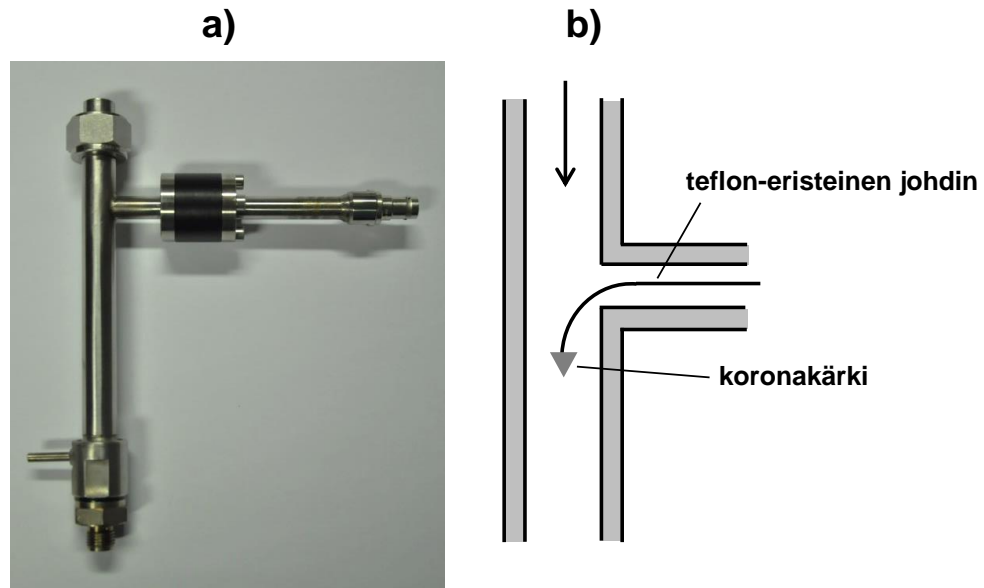


Kuva 4.2: Työssä käytetty kasvatuslaite. Sinisen väristä osioita jäähdytetään ja punaisen väristä osiota lämmitetään. Vasemmalla esiintyvä laatikko sisältää lämpötilasäätimet, vedensyötön ohjauselektronikan ja virransyötön lämmitys- ja jäähdytysselementeille.

halkaisija on 4.8 mm. Putket on asetettu samankeskisen ympyrän kaarelle tasavälein. Virtauskanava koostuu kolmesta putkesta yhden sijaan, jotta riittävän viipymäajan saamiseksi osioiden pituudet eivät kasva liian suuriksi. Virtauskanavan seinämät on päällystetty vettä imevällä huokoisella materiaalilla. Kasvatukseen käytetty vesi syötetään painovoimaisesti initiaattori-osan lopussa olevaan säiliöön, josta se nousee kapillaarisesti initiaattoriin ja kyllästimeen. Moderaattoriin kondensoitunut ylimääräinen vesi imetään moderaattorin lopussa olevasta liittimestä ulos tilavuusvirtauksella 0.3 lpm, jolloin kasvatuslaitteen ulostulon tilavuusvirtaus on 4.7 lpm.

4.3 Koronavaraja ja ioniloukku

Koronavarajan suunnittelussa pyrittiin siihen, että hiukkaset saataisiin varattua mahdollisimman nopeasti kasvatuksen jälkeen ja rakenne suunniteltiin siten, että vettä ei pääse kertymään paikkoihin, joka aiheuttaisi läpilyönnin. Kuvassa 4.3 on esitetty tässä työssä käytetty koronavaraja. Se koostuu haponkestävästä teräksestä



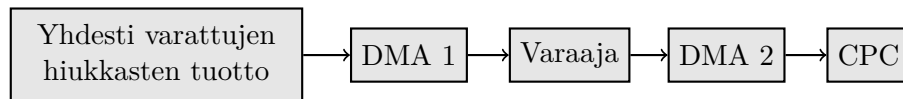
Kuva 4.3: a) Työssä käytetty koronavaraaja. b) Varaajan poikkileikkauskuva t-haaran kohdalta.

valmistetusta t-putkihaarasta. Haaran lyhyempi sivu on 5 cm, johon kiinnitetään kasvatuslaitteisto, jotta viipymäaika kasvatuksen jälkeen on mahdollisimman pieni ennen varaamista. Haaraan on kiinnitetty erikseen polyasetaalista valmistettu lämmöneristyslaippa. Lämmöneristyslaipan toiseen päähän on kiinnitetty erillinen teräslaippa, johon on asennettu HV-BNC -liitin koronajännitteelle. Tällä pyrittiin siihen, että BNC-liitin olisi mahdollisimman kaukana kosteasta kaasuvirtauksesta ja liitin ei jäähtyisi, jolloin vettä ei pääse kondensoitumaan liittimeen. Koronakärki on valmistettu wolframista, johon tuodaan koronajännite t-haaran päässä olevasta HV-BNC -liittimestä teflon-eristeisellä johtimella. Koronakärki asetettiin kulkemaan myötävirtaan päin ja johdin mitoitettiin siten, että koronakärki on hieman t-haaran jälkeen keskellä kaasuvirtausta. Kuvassa alhaalla näkyvä pieni ulostulo on veden poistovirtausta varten. Mittauksissa varaajaan ei kuitenkaan tiivistynyt vettä, joten se oli tulpattuna mittausten ajan. Ioniloukulla poistettiin ionit varautumisen jälkeen ja se oli saman kuin diplomityössä Harra (2010) käytetty.

5. MITTAUKSET

5.1 Differentiaalinen hiukkaskokoluokkitteli ja hiukkasen varausjakauman määrittämisessä

Differentiaalista hiukkaskokoluokkittelijaa (DMPS) voidaan käyttää myös hyväksi varaajan tuottamien varausjakaumien määrittämisessä hiukkaskoon funktiona kuvan 5.1 mukaisella mittausjärjestelyllä. Ensin tuotetaan yhdesti varattuja aerosolihiuk-



Kuva 5.1: Esimerkki mittausjärjestelystä varaajan varausjakauman määrittämiseen.

kasia, jotka tämän jälkeen luokitellaan yhdellä DMA:lla. Tämän jälkeen luokiteltu monodisperssi yhdesti varattu aerosoli johdetaan laitteeseen, jonka tuottama varausjakauma halutaan määrittää. Laitteen ulostuloon kytketään DMPS-laitteisto toisella DMA:lla ja CPC:llä varustettuna. Tämän jälkeen valitaan ensimmäisestä DMA:sta jännitteen avulla tarkasteltava hiukkaskoko ja tämän jälkeen tehdään DMPS-mittaus. Mittaustuloksista saadaan määritettyä varausjakauma seuraavasti. Ensimmäisen DMA:n parametreista saadaan määritettyä kaavasta 3.1 läpitulleen hiukkasen sähköiseksi liikkuvuudeksi

$$Z_1^* = \frac{Q_{sh,1} \ln \left(\frac{R_{2,1}}{R_{1,1}} \right)}{2\pi U_1 L_1}, \quad (5.1)$$

josta saadaan määritettyä lisäksi kaavasta 2.13 varauslaitteeseen sisään menneen hiukkasen liikkuvuuskoko. Tämän jälkeen toisella DMA:lla tehdyn DMPS-mittauksen jännitevektori saadaan muutettua varausluvuksi laskemalla ensin DMA 2:n jänniteitä vastaavat sähköiset liikkuvuudet seuraavasti

$$Z_2^* = \frac{Q_{sh,2} \ln \left(\frac{R_{2,2}}{R_{1,2}} \right)}{2\pi U_2 L_2}. \quad (5.2)$$

Saadaan kahden DMA:n sähköisen liikkuvuuden suhteeksi

$$\frac{Z_2^*}{Z_1^*} = \frac{\frac{Q_{sh,2} \ln\left(\frac{R_{2,2}}{R_{1,2}}\right)}{2\pi U_2 L_2}}{\frac{Q_{sh,1} \ln\left(\frac{R_{2,1}}{R_{1,1}}\right)}{2\pi U_1 L_1}} = \frac{\frac{n_2 e C_c}{3\pi \eta d_b}}{\frac{n_1 e C_c}{3\pi \eta d_b}}, \quad (5.3)$$

josta saadaan hyödyntämällä tietoa, että ensimmäisellä DMA:lla luokiteltiin yhdesti varattuja hiukkasia ($n_1 = 1$), yhtälö hiukkasen varausluvulle

$$n_2 = \frac{Z_2^*}{Z_1^*} = \frac{Q_{sh,2} U_1 L_1 \ln\left(\frac{R_{2,2}}{R_{1,2}}\right)}{Q_{sh,1} U_2 L_2 \ln\left(\frac{R_{2,1}}{R_{1,1}}\right)}, \quad (5.4)$$

mikä redusoituu muotoon

$$n_2 = \frac{U_1}{U_2}, \quad (5.5)$$

jos molemmat DMA:t ovat geometrialtaan samat ja niissä on sama suojailmavirtaus. Jotta varausjakaumasuure $\frac{dN}{d \log dn}$ voidaan määrittää täytyy selvittää, mitkä ovat DMA:n kolmion reunoja vastaavat varausluvut. Yhtälöistä 3.2 ja 5.4 saadaan

$$n_{2,reuna} = \frac{Z_{2,reuna}}{Z_1^*} = \left(1 \pm \frac{Q_{a,2}}{Q_{sh,2}}\right) \frac{Z_2^*}{Z_1^*} = \left(1 \pm \frac{Q_{a,2}}{Q_{sh,2}}\right) n_2, \quad (5.6)$$

Varausjakaumasuureeksi saadaan

$$\frac{dN}{d \log dn} = \frac{2N_{CPC}}{\log\left(\left(1 + \frac{Q_{a,2}}{Q_{sh,2}}\right) n_2\right) - \log\left(\left(1 - \frac{Q_{a,2}}{Q_{sh,2}}\right) n_2\right)} = \frac{2N_{CPC}}{\log\left(\frac{Q_{sh,2} + Q_{a,2}}{Q_{sh,2} - Q_{a,2}}\right)}. \quad (5.7)$$

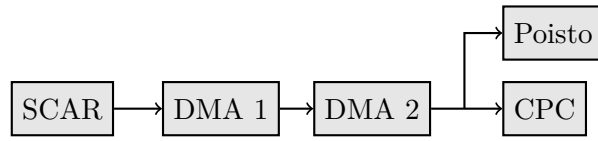
5.2 Liikkuvuusanalysointoreiden kalibrointi

Työssä käytetyn varauslaitteiston tuottamien varausjakaumien määrittämiseksi mittauksissa käytetyt liikkuvuusanalysointorit kalibroitiin tarkkojen varauslukujen mittaamiseksi. Kaavasta 5.4 nähdään, että hiukkasen varausluku riippuu liikkuvuusanalysointoreiden jänniteistä ja vakiona pysyvistä analysointoreiden dimensioista sekä suojailman tilavuusvirtauksesta. Näin ollen varausluku voidaan laskea kaavasta

$$n_2 = \frac{Z_2^*}{Z_1^*} = k_k \frac{U_1}{U_2}, \quad (5.8)$$

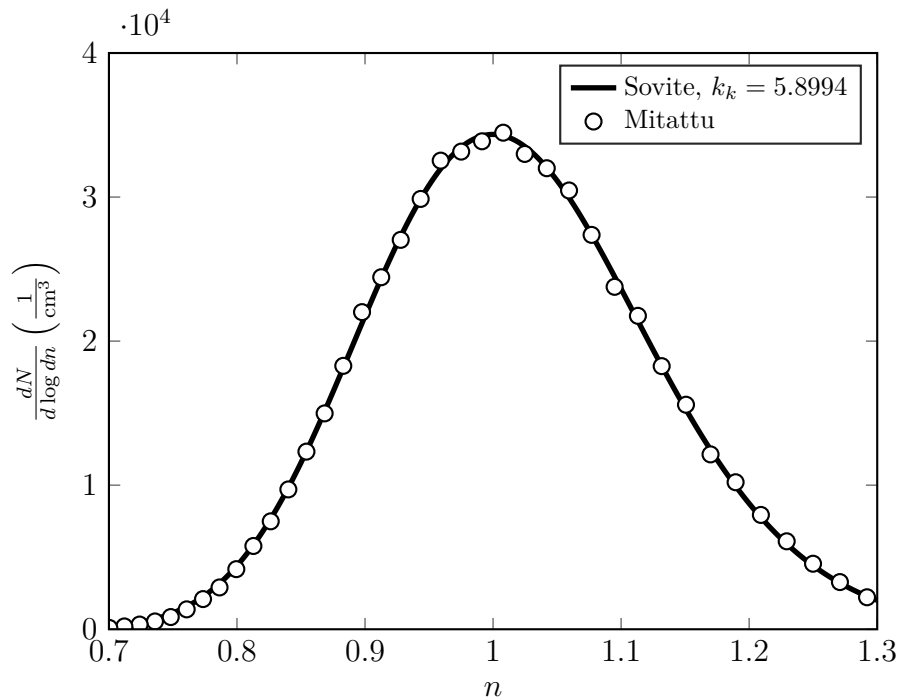
missä k_k on mittauksessa vakiona pysyvä kalibrintikerroin, jos käytetään samoja liikkuvuusanalysointoreita ja suojailmavirtauksia. Edellä esitetystä yhtälöstä laskehtuna liikkuvuusanalysointoreiden tarkkoja dimensioita ei tarvitse tietää tarkasti tarkan varausluvun määrittämiseksi, kunhan kalibrintikerroin on määritetty kokeellisesti. Kalibrintikerroin määritettiin kuvassa 5.2 esitetyllä mittaajärjestelyllä.

Ensin yhdesti varattuja 60 nm hiukkasia tuotettiin SCAR:lla. SCAR:n primäärihiuk-



Kuva 5.2: Liikkuvuusanalysaattoreiden kalibrointiin käytetty mittausjärjestely.

kaset olivat 10 nm hopeahiukkasia. Tämän jälkeen hiukkaset johdettiin peräkkäin liikkuvuusanalysaattoreille. Ensimmäinen liikkuvuusanalysaattori oli malliltaan Vienna Short, jonka nimellimitat olivat $L_1 = 10.9$ cm, $R_{2,1} = 3.3$ cm ja $R_{1,1} = 2.5$ cm. Toinen liikkuvuusanalysaattori oli malliltaan TSI nanoDMA 3085, jonka nimellimitat olivat $L_2 = 4.23$ cm, $R_{2,2} = 1.9095$ cm ja $R_{1,2} = 0.9985$ cm. Viimeisen liikkuvuusanalysaattorin jälkeen oli CPC ja ylimääräinen näyte johdettiin poistoon. Liikkuvuusanalysaattoreiden suojailmavirtaus oli 10 lpm ja näytevirtaus 2 lpm. CPC oli malliltaan TSI 3775, ja CPC:n näytevirtaus oli 0.3 lpm. Ensimmäiseen liikkuvuusanalysaattoriin säädettiin jännite siten, että läpäisykolmion keskikohta oli samalla kohdalla kuin SCAR:sta tulevien hiukkasten. Tämän jälkeen jälkimmäisellä

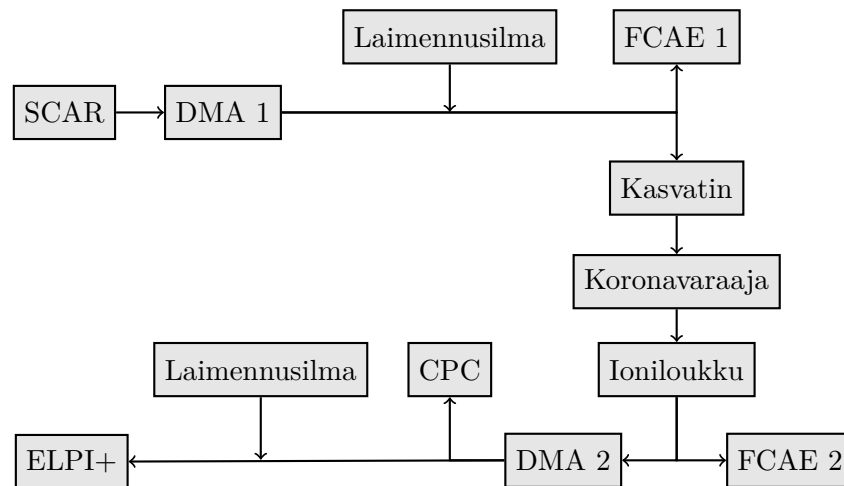


Kuva 5.3: Liikkuvuusanalysaattoreiden kalibrointitulokset.

DMA:lla suoritettiin DMPS-mittaus. Kalibrointikerroin saatiin määritettyä hakeamalla pienimmän neliösumman sovituksella arvoa kalibrointikertoimelle, joka antaisi DMPS-mittauksella saadun jakauman keskikohdan varausluvuksi 1. Kuvassa 5.3 on esitetty saadut tulokset. Kalibrointikertoimeksi k_k saatiin 5.8994.

5.3 Varauslaitteiston karakterisoinnin mittausjärjestelyt

Kasvatuslaitteiston, koronavaarajan ja ioniloukusta koostuvaa hiukkasten varauslaitteistoa karakterisoitiin kuvan 5.4 mukaisella mittausjärjestelyllä. Tarkoituksena oli tutkia minkälaisia varausjakaumia kyseisellä laitteistolla saadaan hiukkaskoon funktiona. Lisäksi haluttiin tutkia tilavuusvirtauksen ja initiaattorin lämpötilan vaikutusta varausjakaumaan. Yhdesti varattuja hiukkasia tuotettiin SCAR:lla. SCAR:n



Kuva 5.4: Varauslaitteiston karakterisointiin käytetty mittausjärjestely.

primäärihiukkaset tuotettiin putkiuunin avulla hopeasta, jotka kasvatettiin haluttuun kokoon dioktyyli sebakaatilla (DOS). Primäärihopeahiukkasten koko oli n. 10 nm ja DOS:lla kasvatettujen hiukkasten koko vaihteli 40 ja 300 nanometrin välillä. Tämän jälkeen hiukkaset kokoluokiteltiin DMA:lla (DMA 1) hiukkaskoon määrittämiseksi. DMA:n suojailmavirtaus oli 10 lpm ja näytevirtaus oli 2 lpm, joka oli myös SCAR:n ulostulovirtaus. Tämän jälkeen näytevirtausta laimennettiin hiukkassuodatetulla paineilmalla, koska kasvatuslaitteiston ja mittalaitteiden kokonaisvirtaus oli suurempi. Laimennusvirtausta kontrolloitiin massavirtasäätimellä. Laimennettu hiukkasnäyte jaettiin Faradayn kuppi aerosolielektrometrille (FCAE 1) ja hiukkasten kasvatuslaitteelle. FCAE 1:n tilavuusvirtaus oli 1.35 lpm ja sitä kontrolloitiin kriittisellä aukolla. Kasvatuslaitteiston tarvitsema vedenpoistovirtaus oli 0.3 lpm, jonka vuoksi kasvatuslaitteiston ulostulovirtaus on 0.3 lpm pienempi kuin sisäänmenovirtaus. Vedenpoistovirtausta kontrolloitiin massavirtasäätimellä, jonka edessä oli kuivain ja hiukkassuodatin estämässä veden ja hiukkasten pääsyä säätimeen. Kasvatuslaitteiston ulostuloon kiinnitettiin koronavaaraaja ja ioniloukku. Koronavirtaa kontrolloitiin ulkoisella säätimellä ja se säädettiin arvoon 1 μ A. Ioniloukun jännite oli 60 V, kun kasvatuslaitteiston sisäänmenon tilavuusvirtaus oli 5 lpm. Jännitettä skaalattiin suoraan verrannollisesti kasvatuslaitteiston läpi menevään tilavuusvirtaukseen, jotta eri tilavuusvirtauksilla saataisiin ionit kerättyä. Ioniloukun jälkeen

virtaus jaettiin toiselle Faradayn kuppi aerosolielektrometrille (FCAE 2) ja DMA:lle (DMA 2). FCAE 2 virtausta kontrolloitiin massavirtasäätimellä, joka mahdollisti kasvatuslaitteiston sisäänmenotilavuusvirtauksen säätämisen. Toisen DMA:n virtaukset olivat samat kuin ensimmäisellä DMA:lla. DMA:n jälkeen virtaus jaettiin CPC:lle (TSI, 3775) ja sähköiselle alipaineimpaktorille (Dekati, ELPI+). CPC:n näytevirtaus oli 0.3 lpm. ELPI:lle menevää virtausta laimennettiin hiukkassuodatetulla paineilmalla, jota kontrolloitiin massavirtasäätimellä siten, että DMA 2:n näytevirtaus oli 2 lpm. ELPI+:n tilavuusvirtaus oli 10 lpm ja sen varaaaja sekä ioniloukku oli kytkettynä pois päältä. Liikkuvuusanalysointilaitteiden mallit olivat samat kuin liikkuvuusanalysointilaitteiden kalibroitimittauksissa käytetyt.

5.4 Karakterisointimittausten data-analyysi

Kasvatuslaitteistoon sisään menevä lukumääräpitoisuus N_{in} saatiin laskettua seuraavasti

$$N_{in} = \frac{I_{FCAE1}}{eQ_{FCAE1}}, \quad (5.9)$$

missä I_{FCAE1} on FCAE 1:n virta ja Q_{FCAE1} vastaavasti tilavuusvirtaus. Hiukkasten varausjakauma laskettiin kaavoista 5.7 ja 5.8, käyttäen kalibroinnista saatua arvoa $k_k = 5.8994$. Kasvatuslaitteeseen menevien hiukkasten alkuperäinen koko laskettiin kaavoista 2.13 ja 5.1. Pn-luku laskettiin kaavasta 3.9. Tarkastelemalla hiukkasen mekaanisen liikkuvuuden suhdetta molempien liikkuvuusanalysointilaitteiden jälkeen, niin voidaan saada tietoa onko hiukkasista purkautunut varausta Coulombisessa fissiossa ja samalla voidaan varmistaa, että hiukkaset ovat kuivaneet. Mekaanisten liikkuvuuksien suhde voidaan lausua sähköisen liikkuvuuden ja varausluvun avulla seuraavasti

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{Z_2 n_1}{n_2 Z_1}. \quad (5.10)$$

SCAR tuottaa yhdesti varattuja hiukkasia, joten $n_1 = 1$. Varausluku DMA 2:n jälkeen voidaan lausua CPC:n lukumääräpitoisuuden (N_{CPC}) ja ELPI:n kokonaisvirran (I_{ELPI}) avulla seuraavasti

$$n_2 = \frac{I_{ELPI} DR}{eQ_{ELPI} N_{CPC}}, \quad (5.11)$$

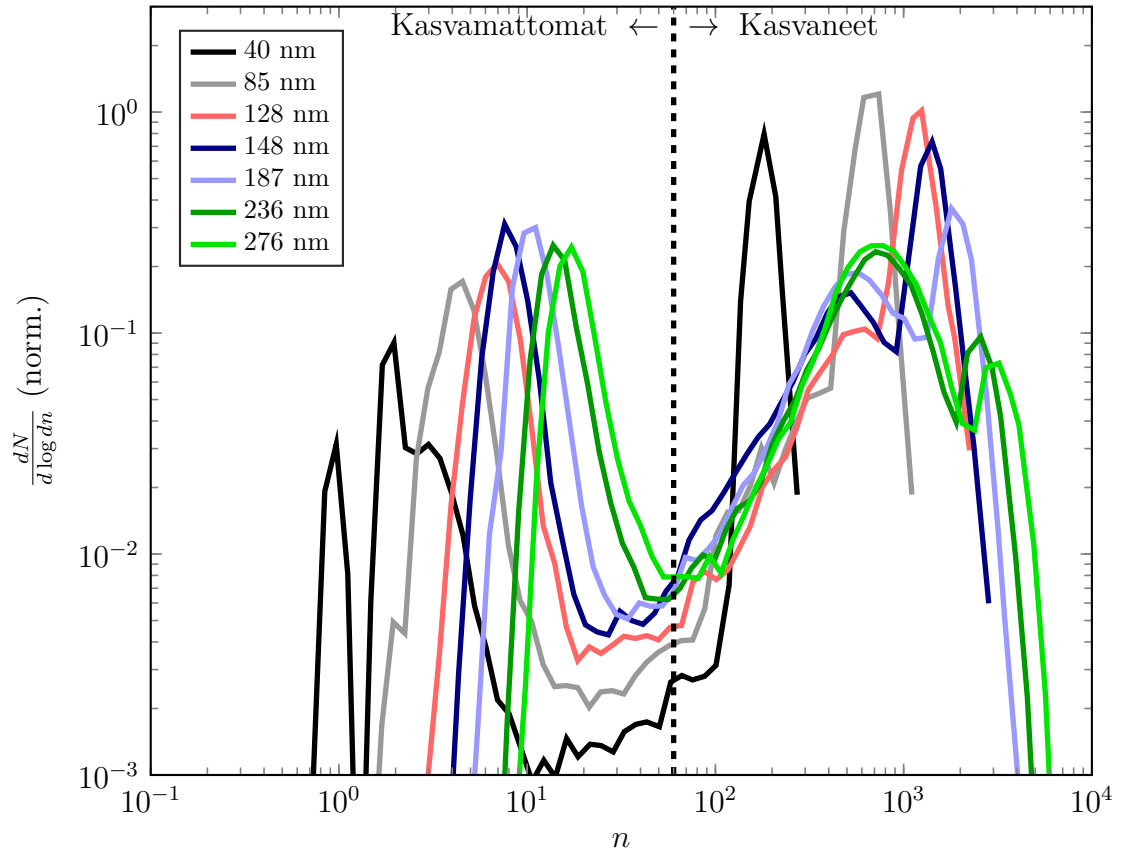
missä Q_{ELPI} on ELPI:n tilavuusvirtaus ja DR laimennussuhde, joka tulee ottaa huomioon sillä ELPI:lle menevää näytettä laimennetaan työssä käytetyssä mittausjärjestelyssä. Kun sähköisien liikkuvuuksien suhteelle käytetään kaavaa 5.8, niin mekaanisten liikkuvuuksien suhteeksi saadaan

$$\frac{B_2}{B_1} = k_k \frac{U_1}{U_2} \frac{eQ_{ELPI} N_{CPC}}{I_{ELPI} DR}. \quad (5.12)$$

5.5 Karakterisointimittausten tulokset

5.5.1 Tulokset vakioasetuksilla

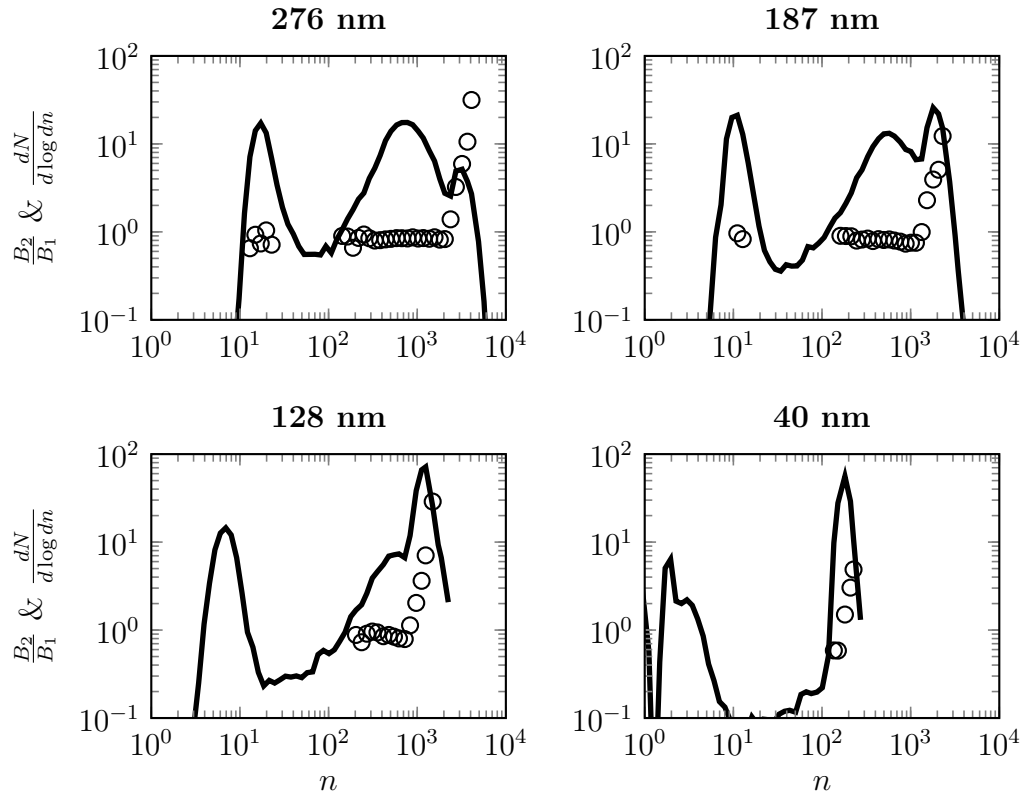
Tämän luvun tuloksissa kasvatuslaitteistossa kyllästimen, initiaattorin ja moderaattorin lämpötilat ovat olleet 2, 42 ja 13 °C. Kasvatuslaitteiston tilavuusvirta on ollut 5 lpm. Kuvassa 5.5 on esitetty hiukkaskoon funktiona mitattuja varausjakaumia. Varausjakaumat on normeerattu sisäänmenon lukumääräpitoisuudella N_{in} . Havai-



Kuva 5.5: Kokonaispitoisuudella normeeratut varausjakaumat.

taan, että suuremmilla hiukkaskoilla ($d_p > 100$ nm) varausjakauma koostuu selvästi kolmesta moodista. Pienillä hiukkaskoilla kaksi varausluvultaan suurinta moodia näyttäisi olevan sulautuneet yhdeksi jakaumaksi. Pienimmän varausluvun moodi on selvästi muita moodeja pienemmillä varausluvuilla. Nämä hiukkaset ovat luultavasti tulleet varauslaitteiston läpi kasvamattomina, jolloin niiden saama varaus koronavaraajassa on selvästi pienempi kuin, jos niiden koko olisi ollut varausvaiheessa kasvaneen hiukkasen kokoinen. Miksi hiukkasten varausjakauma on suurilla varausluvuilla kaksi moodinen ja miksi pienillä hiukkaskoilla moodit näyttäisivät sulautuvan? Näihin kysymyksiin voidaan lähteä hakemaan vastauksia tarkastelemalla mekaanisten liikkuvuuksien suhteita liikkuvuusanalysointoreiden jälkeen.

Kuvassa 5.6 on esitetty neljällä eri hiukkaskoolla skaalattu varausjakauma ja mekaanisten liikkuvuuksien suhde varausluvun funktiona. Kuvasta nähdään, et-

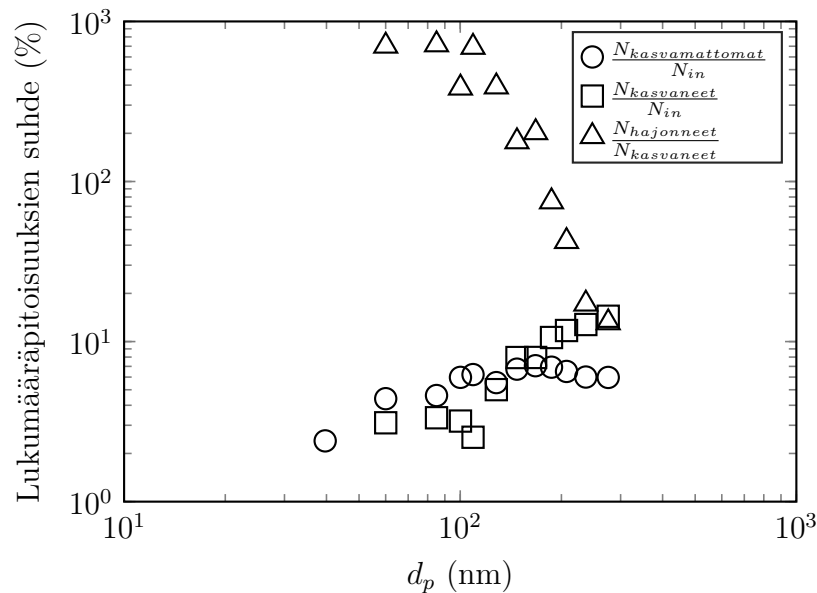


Kuva 5.6: Mekaanisten liikkuvuuksien suhde eri liikkuvuusanalysaattoreiden jälkeen (○) sekä skaalattu varausjakauma (—) erilaisilla hiukkaskoilla.

tä kahdessa pienemmän varausluvun moodissa mekaanisten liikkuvuuksien suhde on hyvin lähellä arvoa 1, mikä tarkoittaa sitä, että näissä moodeissa hiukkanen on alkuperäisessä koossaan. Kahdella pienimmällä hiukkaskoolla ei ole mekaanisen liikkuvuuden suhteen pisteitä pienimmän varausluvun moodissa johtuen siitä, että hiukkasilla on ollut niin pieni varaus, että ELPI:llä mitattu virta ei ole erottunut kohinatasosta. Suurimman varausluvun moodissa havaitaan, että hiukkasen mekaaninen liikkuvuus on paljon suurempi kuin alkuperäisellä hiukkasella, mikä tarkoittaa sitä, että hiukkasen todellinen koko on paljon alkuperäistä pienempi. Samalla myös hiukkasen todellinen varaus on paljon pienempi, koska pienemmällä hiukkaskoolla samaan sähköisen liikkuvuuteen riittää pienempi varaus. Tuloksen perusteella tämä moodi koostuu mahdollisesti Coulombisessa fissiossa syntyneistä sekundäärisistä hiukkasista. Tämän jälkeen näistä kolmesta moodista käytetään seuraavia nimityksiä lähtien pienimmän varausluvun moodista – kasvamattomien hiukkasten moodi, kasvaneiden hiukkasten moodi ja hajonneiden hiukkasten moodi. Pienimmällä 40 nm hiukkaskoolla havaitaan, että kasvaneiden ja hajonneiden hiukkasten moodit ovat yhdistyneet lähes yhdeksi moodiksi. Tämä johtunee siitä, että tällä

hiukkaskoolla hiukkaset ovat varautuneet niin paljon suhteessa Rayleigh'n rajaan, että melkein kaikki kasvaneet hiukkaset ovat hajonneet. Lisäksi kuvasta havaitaan, että mitä suurempi hiukkanen on sitä suurempi on kasvaneiden hiukkasten määrä suhteessa hajonneisiin hiukkasiin, mikä osaltaan tukee edellä esitettyä Coulombisen fission mahdollisuutta. Mitä suurempi hiukkanen on sitä suurempi Rayleigh'n raja on, jolloin hiukkaset eivät hajoa enää.

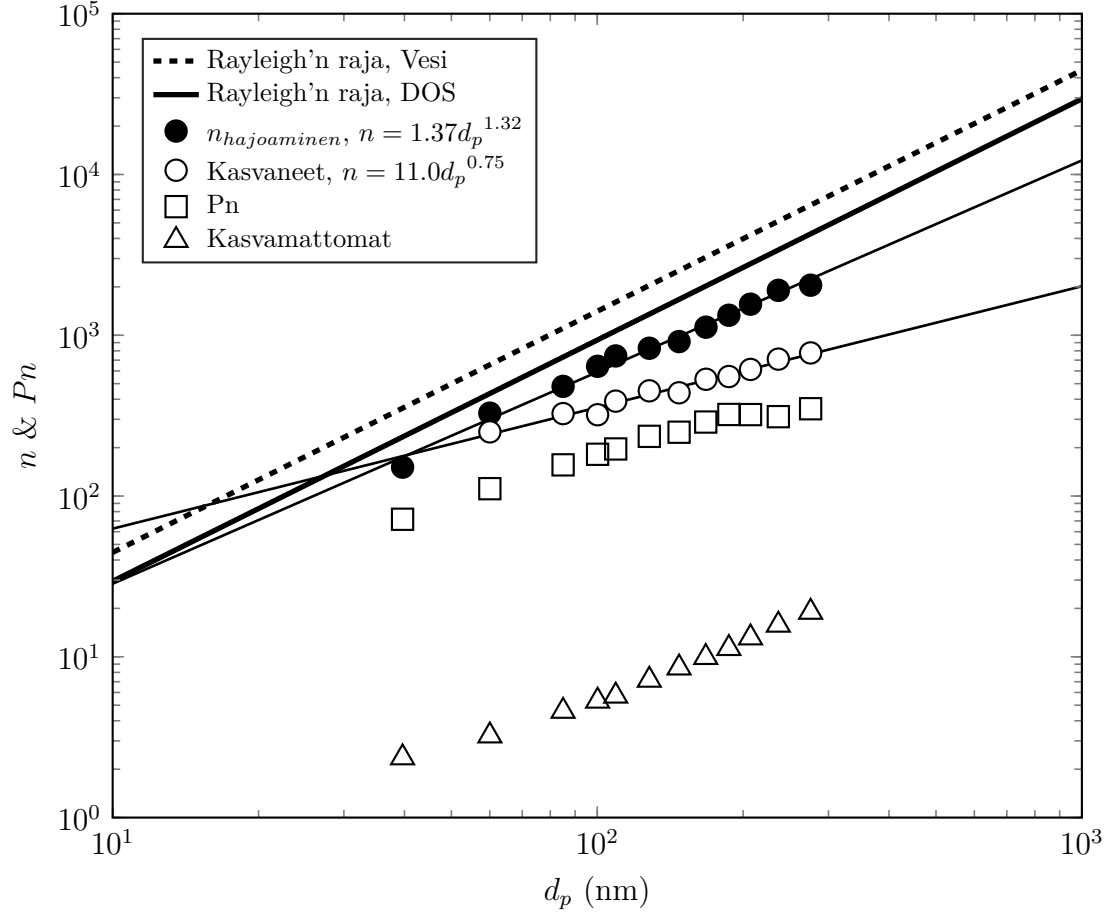
Hajonneiden hiukkasten moodiin sovitettiin log-normaali jakauma, jotta voitiin selvittää kasvaneiden ja hajonneiden hiukkasten lukumäärän suhteita. Kasvaneiden hiukkasten moodin pitoisuus saatiin laskettua, kun mitatusta varausrakenteesta poistettiin sovitettu log-normaali hajonneiden hiukkasten sekä kasvamattomien hiukkasten jakaumat. Kuvassa 5.7 on esitetty kasvamattomien ja kasvaneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde sisäänmenon lukumääräpitoisuuteen sekä hajonneiden hiukkasten pitoisuuden suhde kasvaneiden hiukkasten pitoisuuteen. Kasvamattomien



Kuva 5.7: Kasvamattomien ja kasvaneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde sisäänmenon lukumääräpitoisuuteen sekä hajonneiden hiukkasten pitoisuuden suhde kasvaneiden hiukkasten pitoisuuteen.

hiukkasten osuus sisäänmenevistä hiukkasista on kaikilla hiukkaskoilla alle 10 %. Alle 100 nm hiukkasilla osuus laskee loivasti, mikä johtunee kasvaneista häviöistä kasvamattomille hiukkasille. Hajonneiden hiukkasten määrä suhteessa kasvaneisiin hiukkasiin on alle 100 nm hiukkasilla hyvin suuri, mikä tarkoittaa sitä, että melkein kaikki hiukkasista ovat menettäneet varaustaan Coulombin fissiossa. Suhde pienenee voimakkaasti hiukkaskoon kasvaessa ja suurimmalla hiukkaskoolla suhde on enää n. 10 % eli selvästi suurin osa hiukkasista ei enää hajoa vaan hiukkasen alkuperäinen koko on sen verran suuri, että Rayleigh'n raja ei pääse ylittymään. Kasvaneiden

hiukkasten suhde sisäänmenopitoisuuteen on vain muutama prosentti alle 100 nm hiukkasilla mikä osaltaan tukee edellä mainittua hiukkasten hajoamista. Suurimmallakin hiukkaskoolla suhde jää hieman alle 15 prosenttiin, mikä johtunee siitä, että korkeasti varatuille hiukkasille syntyy suuret häviöt.



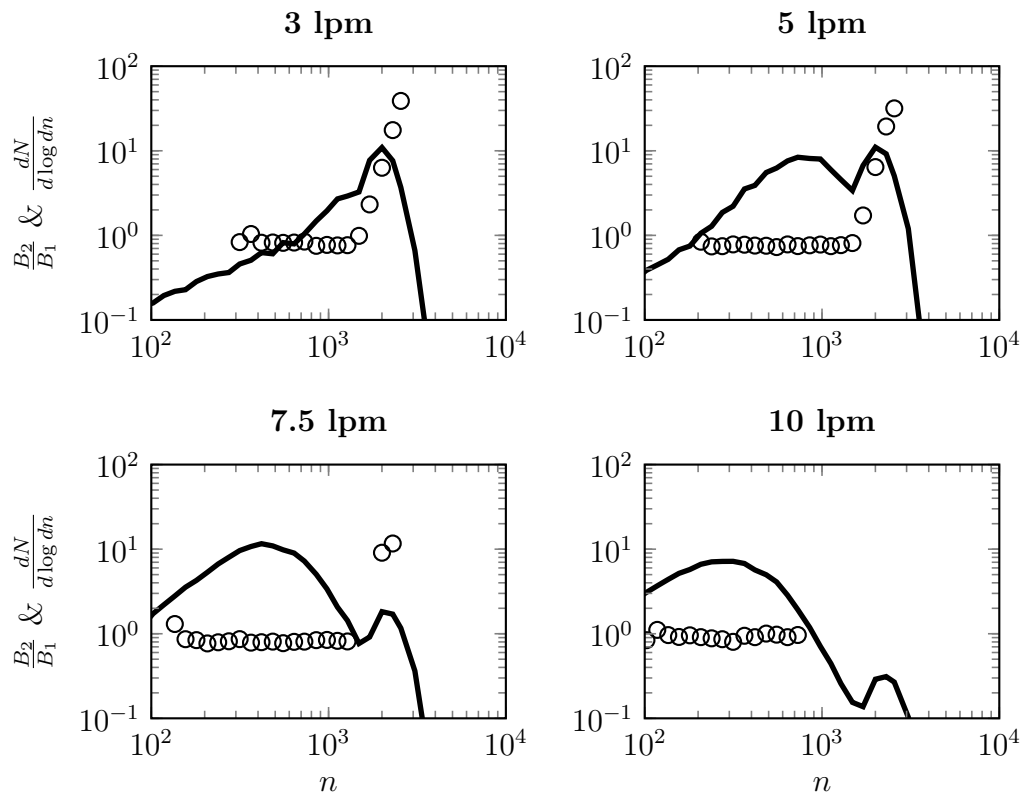
Kuva 5.8: Hiukkasten hajoamisen alkamisen varausluku, kasvaneiden ja kasvamattomien hiukkasten keskimääräinen varausluku ja Pn-luku hiukkaskoon funktiona.

Kuvassa 5.8 on esitetty kasvaneiden ja kasvamattomien hiukkasten keskimääräinen varausluku ja Pn-luku hiukkaskoon funktiona sekä varausluku, jossa suhde B_2/B_1 alkaa kasvaa ykköistä suuremmaksi eli varausluku, jossa hiukkaset alkavat hajota. Lisäksi Rayleigh'n rajat on esitetty vedelle sekä dioktyyli sebakaatille (DOS), josta SCAR:lla tuotetut hiukkaset pääasiassa koostuvat. Havaitaan, että hajoamisen alkamisen varausluku on hyvin lähellä dioktyyli sebakaatin Rayleigh'n rajaa ja sovitteen antama hiukkaskokoriippuvuus ($\propto d_p^{1.32}$) on lähellä Rayleigh'n rajan teoreettista riippuvuutta ($\propto d_p^{1.5}$). Kasvaneiden hiukkasten keskimääräiselle varausluvulle saatiin sovitteeksi ($n_{kasvaneet} = 11.0d_p^{0.75}$), joten kasvaneiden hiukkasten varausluku riippuu hiukkaskoosta heikohkosti. Kasvaneiden hiukkasten varausluku on hyvin suuri ja verrattuna kasvamattomien hiukkasten varauslukuun hiukkaskoosta riippuen 1 tai 2

kertaluokkaa suurempi eli selvästi suurempi kuin pelkällä koronavaraajalla. Pn-luku on selvästi pienempi kuin kasvaneiden hiukkasten keskimääräinen varausluku, joka johtunee siitä, että hyvin korkeasti varatuille hiukkasille syntyy suuret sähköiset häviöt.

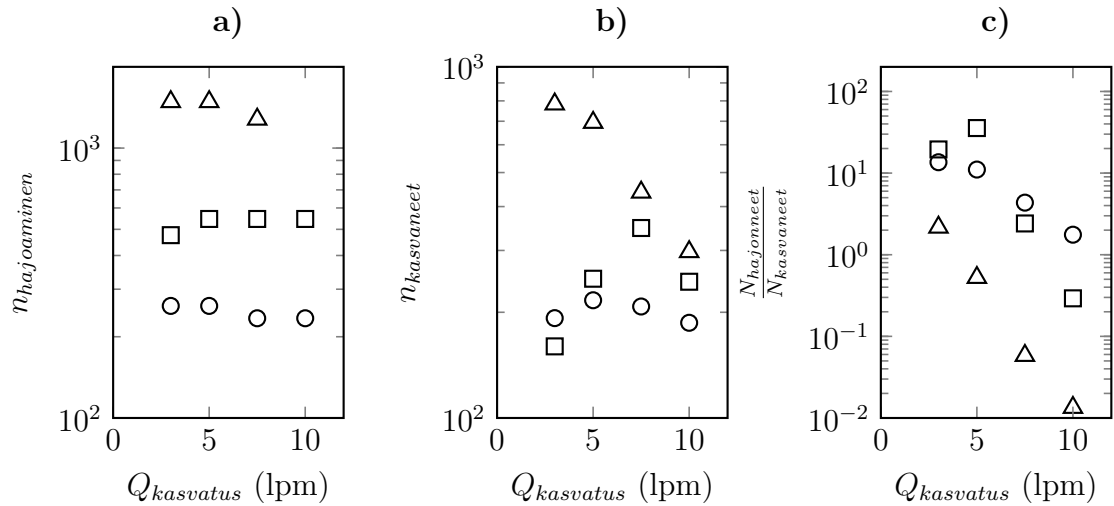
5.5.2 Tilavuusvirtauksen vaikutus

Tilavuusvirtauksen vaikutusta varausjakaumaan tutkittiin neljällä eri tilavuusvirtauksella – 3, 5 ja 7.5 sekä 10 lpm. Tämän luvun tuloksissa kasvatuslaitteistossa kyllästimen, initiaattorin ja moderaattorin lämpötilat ovat olleet 2, 42 ja 13 °C. Kuvassa 5.9 on esitetty 200 nm hiukkasen skaalatut varausjakaumat sekä mekaanisten liikkuvuuksien suhde liikkuvuusanalysaattoreiden jälkeen eri tilavuusvirtauksilla. Kuvasta nähdään, että mitä suurempi on tilavuusvirtaus niin sitä enemmän kasva-



Kuva 5.9: Mekaanisten liikkuvuuksien suhde eri liikkuvuusanalysaattoreiden jälkeen (○) sekä skaalattu varausjakauma (—) erilaisilla tilavuusvirtauksilla, kun initiaattorin lämpötila on 42 °C ja hiukkaskoko on 200 nm.

neita hiukkasia on suhteessa hajonneisiin hiukkasiin. Tämä selittyy sillä, että mitä suurempi tilavuusvirtaus on sitä lyhyempi viipymäaika hiukkasilla on kasvattimessa. Tällöin hiukkasten koko kasvun lopussa jää pienemmäksi, jolloin Rayleigh'n raja ei ylity niin helposti. Suurimalla tilavuusvirtauksella hajonneita hiukkasia on niin



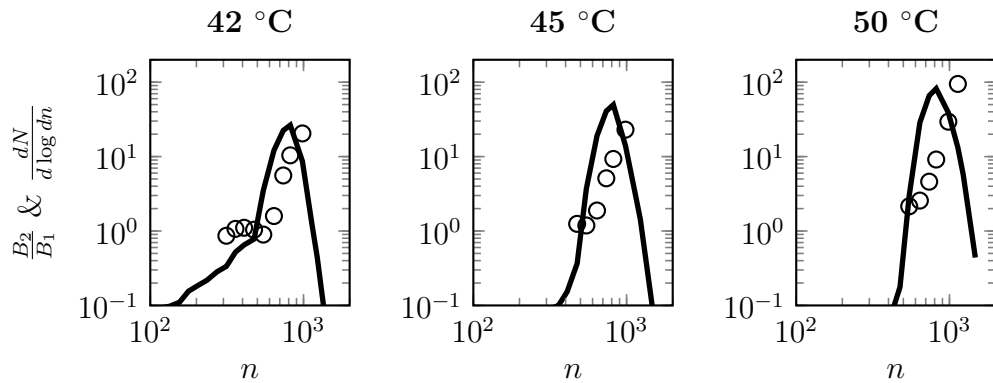
Kuva 5.10: a) Hiukkasten hajoamisen alkamisen varausluku b) Kasvaneiden hiukkasten keskimääräinen varausluku c) Hajonneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde kasvaneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuteen tilavuusvirtauksen funktiona, kun initiaattorin lämpötila on 42 °C ja hiukkaskoko on 50 nm (○), 100 nm (□) ja 200 nm (△).

vähän, että ELPI:llä mitattu virta ei kunnolla erotu kohinatasosta, jonka vuoksi mekaanisten liikkuvuuden suhdetta ei ole laskettu tälle moodille.

Kuvassa 5.10 on esitetty hiukkasten hajoamisen alkamisen varausluku, kasvaneiden hiukkasten keskimääräinen varausluku, hajonneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde kasvaneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuteen tilavuusvirtauksen ja hiukkaskoon funktiona. Kuvasta 5.10 a) nähdään, että hajoamiskohdan varausluku ei muutu tilavuusvirtauksen funktiona, eikä sen pitäisikään muuttua, sillä Rayleigh'n raja ei ole tilavuusvirtauksen funktio. 200 nm hiukkaskoolla havaitaan, että kasvaneiden hiukkasten keskimääräinen varausluku laskee selvästi tilavuusvirtauksen funktiona. Muilla hiukkaskoilla ei samanlaista ilmiötä havaita. Tämä saattaa johtua siitä, että näillä hiukkaskoilla tapahtuu selvästi enemmän Coulombista fissiota, minkä voi havaita kuvasta 5.10 c). Havaitaan, että hajonneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde kasvaneiden hiukkasten lukumääräpitoisuuteen riippuu voimakkaasti tilavuusvirtauksesta kuten aikaisemmin havaittiin varausjakaumien pohjalta.

5.5.3 Initiaattorin lämpötilan vaikutus

Initiaattorin lämpötilan vaikutusta tutkittiin kolmella eri lämpötilalla – 42 ja 45 sekä 50 °C. Kyllästimen ja moderaattorin lämpötilat ovat olleet 2 ja 13 °C. Kasvatuslaitteiston tilavuusvirta on ollut 5 lpm. Kuvassa 5.11 on esitetty mekaanisten liikkuvuuk-sien suhde eri liikkuvuusanalysointilaitteiden jälkeen sekä skaalattu varausjakauma erilaisilla initiaattorin lämpötiloilla. Havaitaan, että mitä suurempi initiaattorin läm-

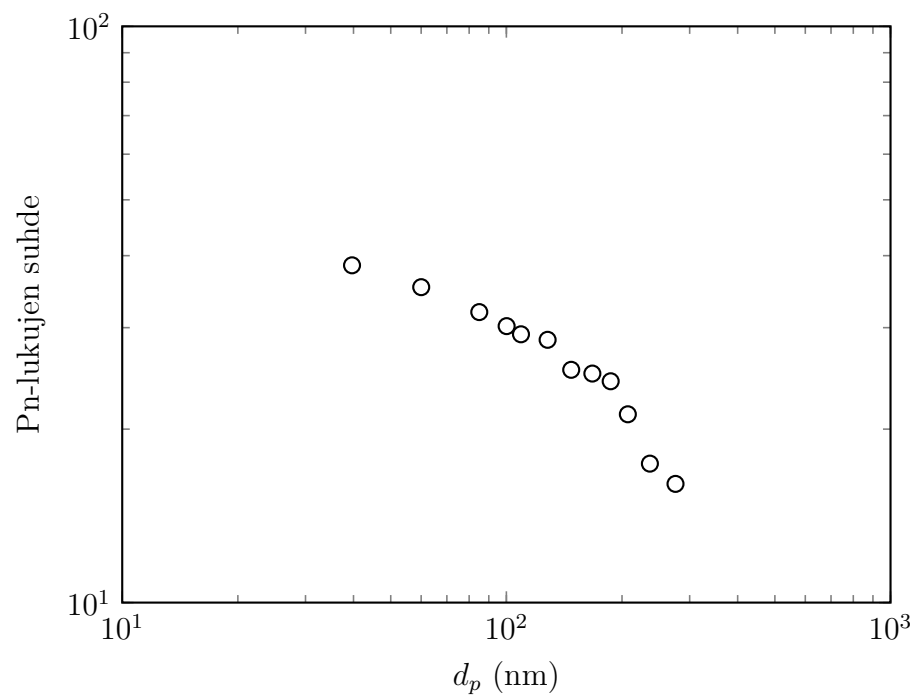


Kuva 5.11: Mekaanisten liikkuvuuksien suhde eri liikkuvuusanalysointilaitteiden jälkeen (○) sekä skaalattu varausjakauma (—) erilaisilla initiaattorin lämpötiloilla, kun tilavuusvirtaus on 5 lpm.

pötilä on sitä enemmän hajonneita hiukkasia on suhteessa kasvaneisiin hiukkasiin. Tämä johtuu siitä, että suuremmalla lämpötilalla hiukkaset kasvavat isommiksi. Jolloin niiden saama varausluku kasvaa ja ylittää Rayleigh'n rajan helpommin.

5.6 Lukumääräpitoisuuden detektorin tarkastelu

Työssä kehitetyn varauslaitteiston mahdollista suorituskykyä hiukkasmittauksissa haluttiin kartoittaa. Mielenkiintoinen kohde on kuinka paljon kyseisellä varuslaitteistolla voidaan pienentää lukumääräpitoisuuden detektorirajaa verrattuna perinteisiin sähköisissä aerosolimittalaitteissa käytettyihin varausmenetelmiin. Vertailukohdaksi valittiin HRLPI (High-resolution low pressure cascade impactor, Arffman *et al.* (2014)). HRLPI:n toimintaperiaate on sama kuin ELPI:n, mutta se on suunniteltu nanohiukkasten mittaamiseen, joten se sopii hyvin vertailukohdaksi. HRLPI:ssä on 10 impaktoriastetta ja sen mittaama hiukkaskokoalue on 5 – 200 nm. HRLPI:ssä hiukkaset varataan miniaturisoidulla pienoiskoronavaraajalla. Detektorirajojen vertailu tehtiin tarkastelemalla työssä kehitetyn varauslaitteiston ja HRLPI:n pienoiskoronavaraajan Pn-lukuja. Kuvassa 5.12 on esitetty työssä käytetyn varauslaitteiston Pn-luvun suhde HRLPI:n pienoiskoronavaraajan Pn-lukuun hiukkaskoon funktiona. Kuvasta havaitaan, että työssä kehitetyllä varauslaitteistolla Pn-luku on 10-40 kertaa suurempi kuin HRLPI:n varaajassa. Tämä tarkoittaa sitä, että käyttämällä työssä kehitettyä varauslaitteistoa HRLPI:n pienoiskoronavaraajan sijasta saataisiin HRLPI:n lukumääräpitoisuuden detektorirajaa laskettua kertoimella 10-40 hiukkaskoosta riippuen. Kerrointa voisi vielä kasvattaa, jos työssä kehitetyn laitteiston suuria hiukkashäviöitä pystyttäisiin laskemaan.



Kuva 5.12: Tässä työssä kehitetyn varauslaitteiston Pn-luvun suhde HRLPI:n pienoisko-ronavaraajan Pn-lukuun hiukkaskoon funktiona.

6. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä kehitettiin veden kondensaatiokasvuun perustuva varauslaitteisto ja sen toimintaa karakterisoitiin laboratoriokokein. Varauslaitteistossa hiukkaset ensin kasvatetaan vedellä useiden mikrometrien kokoisiksi. Tämän jälkeen hiukkaset varataan kasvaneina unipolaarisessa koronavaraajassa, jolloin ne saavat suuret varauksen suuresta hiukkaskoosta johtuen. Varautumistapahtumassa ylimääräiseksi jääneet ionit poistetaan ioniloukulla. Lopuksi hiukkaset kuivatetaan, jolloin saadaan korkeasti varattu alkuperäisen kokoinen aerosoli.

Työssä käytetyssä kasvatuslaitteistossa käytettiin kasvatusmenetelmää, joka perustuu veden massansiirron ja ilman lämmönsiirron väliseen nopeuseroon laminaarissa virtauksessa. Kasvatuslaitteiston ulostulon kastepiste saatiin laskettua huoneenlämpötilaa alemmaksi, jolloin kasvussa ylimääräiseksi jäänyt vesi ei kondensoidu varaajaan. Työssä käytetty koronavaraaja suunniteltiin siten, että se saataisiin asennettua mahdollisimman lähelle kasvattimen ulostuloa, jotta hiukkasten eivät ehtisi kuivua ennen varaamista.

Laboratoriomittauksissa karakterisoitiin varauslaitteiston tuottamia varausjakauksia ja laitteiston käyttöparametrien vaikutusta niihin. Laitteisto karakterisoitiin SCAR:lla tuotetuilla yhdesti varatuilla dioktyyli sebakaatti hiukkasilla hiukkaskokoalueella 40 – 300 nm. Tuloksista havaittiin, että hiukkasten varausjakaumat koostuivat kolmesta moodista. Ensimmäinen pienen varausluvun (varausluku alle 20) moodi luokiteltiin hiukkasiksi, jotka ovat tulleet kasvatuslaitteiston läpi kasvamattomina, jolloin ne saavat pienemmän varauksen. Kasvamattomia hiukkasia havaittiin kaikilla hiukkaskoilla alle 10 % laitteistoon sisäänmenevästä pitoisuudesta. Toinen ja kolmas moodi olivat varausluvultaan 1-2 kertaluokkaa suurempia kuin kasvamattomien hiukkasten moodi hiukkaskoosta riippuen. Lisäksi jakaumat olivat hyvin lähellä toisiaan. Havaittiin, että mitä suurempi hiukkaskoko oli sitä enemmän hiukkasia oli pienemmän varausluvun moodissa. Tulosten perusteella pääteltiin, että pienemmän varausluvun moodi koostui kasvaneista hiukkasista, jotka olivat varautuneet koronavaraajassa Rayleigh'n rajan alle ja suurimman varausluvun moodi koostuu Rayleigh'n rajan ylittyessä tapahtuneessa Coulombisessa fissiona syntyneistä hajonneista hiukkasista. Kasvaneiden, mutta hajoamattomien hiukkasten keskimääräinen varausluku oli 1-2 kertaluokkaa suurempi kuin perinteisellä koronavaraajalla saadut varausluvut ja se voidaan esittää hiukkaskoon funktiona seuraavasti $n = 11.0d_p^{0.75}$.

Korkeasti varatuille hiukkasille havaittiin suuret häviöt. Tilavuusvirtausta kasvattamalla pystyttiin pienentämään kasvukokoa, jolloin hiukkasten saama varaus pieneni ja Rayleigh'n rajan ylittymistä pystyttiin vähentämään.

Työssä kehitetyn varauslaitteiston suorituskykyä verrattiin HRLPI:ssä käytettyyn pienoiskoronavaraajaan. Tulosten perustella työssä kehitetyllä laitteistolla voitaisiin parantaa HRLPI:n lukumääräpitoisuuden detektiorajaa kertoimella 10-40 hiukkas-koosta riippuen.

Tulokset osoittivat, että menetelmällä on potentiaalia auttaa parantamaan nano-hiukkasten sähköisten mittausten laatua. Varauslaitteistolle tulee kuitenkin tehdä vielä rakenteellisia muutoksia, joilla Rayleigh'n rajan ylittyminen saadaan estettyä sekä hiukcashäviöitä pienennettyä.

LÄHTEET

- ALLEN, M. JA RAABE, O. (1985). Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4(3), 269–286. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/02786828508959055>.
- ARFFMAN, A., YLI-OJANPERÄ, J., KALLIOKOSKI, J., HARRA, J., PIRJOLA, L., KARJALAINEN, P., RÖNKKÖ, T. JA KESKINEN, J. (2014). High-resolution low-pressure cascade impactor. *Journal of Aerosol Science*, 78, 97 – 109. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850214001311>.
- ATKINS, P. JA DE PAULA, J. (2006). *Physical Chemistry, 8th edition*. Oxford University Press.
- BOISDRON, Y. JA BROCK, J. (1970). On the stochastic nature of the acquisition of electrical charge and radioactivity by aerosol particles. *Atmospheric Environment (1967)*, 4(1), 35 – 50. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698170900521>.
- BURTON, J. C. JA TABOREK, P. (2011). Simulations of Coulombic Fission of Charged Inviscid Drops. *Phys. Rev. Lett.*, 106, 144 501. Saatavissa: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.144501>.
- CHENG, Y.-S. (2011). *Condensation Particle Counters*, ss. 381–392. John Wiley & Sons, Inc. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118001684.ch17>.
- DHANIYALA, S., FIERZ, M., KESKINEN, J. JA MARJAMÄKI, M. (2011). *Instruments Based on Electrical Detection of Aerosols*, ss. 393–416. John Wiley & Sons, Inc. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118001684.ch18>.
- DUFT, D., ACHTZEHN, T., MÜLLER, R., HUBER, B. A. JA LEISNER, T. (2003). Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets. *Nature*, 421, 128. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1038/421128a>.
- FISSAN, H., HELSPER, C. JA THIELSEN, H. J. (1983). Determination of particle size distributions by means of an electrostatic classifier. *Journal of Aerosol Science*, 14(3), 354–357.
- FISSAN, H., NEUMANN, S., TRAMPE, A., PUI, D. JA SHIN, W. (2007). Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. Teoksessa *Nanotechnology and Occupational Health*, toimittanut A. Maynard ja D. Pui, ss. 53–59. Springer Netherlands. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-5859-2_6.

- FLAGAN, R. C. (2011). *Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization*, ss. 339–364. John Wiley & Sons, Inc. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118001684.ch15>.
- FUCHS, N. JA SUTUGIN, A. (1971). High-Dispersed Aerosols. Teoksessa *Topics in Current Aerosol Research*, toimittanut G. Brock ja H. J.R., ss. 1 –. International Reviews in Aerosol Physics and Chemistry, Pergamon. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080166742500066>.
- GOODFELLOW, H. JA TÄHTI, E. (2001). *Industrial Ventilation Design Guidebook*. Chemical, Petrochemical & Process, Academic. Saatavissa: https://books.google.hu/books?id=q_Q_ncugJX4C.
- GU, W., HEIL, P. E., CHOI, H. JA KIM, K. (2007). Comprehensive model for fine Coulomb fission of liquid droplets charged to Rayleigh limit. *Applied Physics Letters*, 91(6), 064104. Saatavissa: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/6/10.1063/1.2767774>.
- HAN, B., HUDDA, N., NING, Z. JA SIOUTAS, C. (2008). Enhanced unipolar charging of concentration-enriched particles using water-based condensational growth. *Journal of Aerosol Science*, 39(9), 770 – 784. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850208000980>.
- HARRA, J. (2010). *Koronapurkaukseen perustuvan unipolaarisen aerosolivaraajan miniatyrisointi*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- HERING, S. V., SPIELMAN, S. R. JA LEWIS, G. S. (2014). Moderated, Water-Based, Condensational Particle Growth in a Laminar Flow. *Aerosol Science and Technology*, 48(4), 401–408. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2014.881460>.
- HERING, S. V. JA STOLZENBURG, M. R. (2005). A Method for Particle Size Amplification by Water Condensation in a Laminar, Thermally Diffusive Flow. *Aerosol Science and Technology*, 39(5), 428–436. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/027868290953416>.
- HINDS, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2nd edition. John Wiley & Sons.
- HOEK, G., KRISHNAN, R., BEELEN, R., PETERS, A., OSTRO, B., BRUNEKREEF, B. JA KAUFMAN, J. (2013). Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review. *Environmental Health*, 12(1), 43. Saatavissa: <http://www.ehjournal.net/content/12/1/43>.

- INTRA, P. JA TIPPAYAWONG, N. (2009). Progress in unipolar corona discharger designs for airborne particle charging: A literature review. *Journal of Electrostatics*, 67(4), 605 – 615. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388609000175>.
- JÄRVINEN, A., AITOMAA, M., ROSTEDT, A., KESKINEN, J. JA YLI-OJANPERÄ, J. (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*, 69, 150 – 159. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850213002528>.
- KALLIOKOSKI, J. (2012). *Sähköisen hiukkasanturin vasteen määrittäminen*. Kandidaatintyö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- KESKINEN, J., PIETARINEN, K. JA LEHTIMÄKI, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4), 353 – 360. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002185029290004F>.
- KNUTSON, E. JA WHITBY, K. (1975). Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6), 443 – 451. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850275900609>.
- KULKARNI, P., BARON, P. A. JA WILLEKE, K. (2011). *Fundamentals of Single Particle Transport*, ss. 15–30. John Wiley & Sons, Inc. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118001684.ch2>.
- LELIEVELD, J., EVANS, J. S., FNAIS, M., GIANNADAKI, D. JA POZZER, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on global scale. *Nature*, 525, 367–371.
- LEWIS, G. S. JA HERING, S. V. (2013). Minimizing Concentration Effects in Water-Based, Laminar-Flow Condensation Particle Counters. *Aerosol Science and Technology*, 47(6), 645–654. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2013.779629>. PMID: 24436507.
- LI, K.-Y., TU, H. JA RAY, A. K. (2005). Charge Limits on Droplets during Evaporation. *Langmuir*, 21(9), 3786–3794. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1021/la047973n>. PMID: 15835938.
- NTZIACHRISTOS, L., GIECHASKIEL, B., RISTIMÄKI, J. JA KESKINEN, J. (2004). Use of a corona charger for the characterisation of automotive exhaust aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 35(8), 943 – 963. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850204000217>.

- ORSINI, D. A., YILIN, M., SULLIVAN, A., SIERAU, B., BAUMANN, K. JA WEBER, R. (2003). Refinements to the particle-into-liquid-sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 37, 1243–1259.
- POINSOT, T. JA VEYNANTE, D. (2005). *Theoretical and Numerical Combustion*. Edwards. Saatavissa: <https://books.google.hu/books?id=cqFDkeVABYoC>.
- PÖSCHL, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520–7540. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200501122>.
- RAYLEIGH, L. (1882). On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine Series 5*, 14(87), 184–186. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/14786448208628425>.
- SAHNI, D. (1966). The effect of a black sphere on the flux distribution in an infinite moderator. *Journal of Nuclear Energy*, 20(11–12), 915–920.
- SEINFELD, J. H. JA PANDIS, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition. John Wiley & Sons.
- SUH, J., HAN, B., KIM, D. S. JA CHOI, M. (2005). A method for enhanced charging of nanoparticles via condensation magnification. *Journal of Aerosol Science*, 36(10), 1183 – 1193. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850205000303>.
- TSI (2006). *Model 3068B Aerosol Electrometer User's Manual*.
- WANG, J., MCNEILL, V. F., COLLINS, D. R. JA FLAGAN, R. C. (2002). Fast Mixing Condensation Nucleus Counter: Application to Rapid Scanning Differential Mobility Analyzer Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 36(6), 678–689. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/02786820290038366>.
- WEI, J. (2007). *Development of a method for measuring surface area concentration of ultrafine particles*. Väitöskirja, University of Duisburg-Essen.
- WHITE, H. (1951). Particle Charging in Electrostatic Precipitation. *American Institute of Electrical Engineers*, 70(2), 1186–1191.
- YLI-OJANPERÄ, J., MÄKELÄ, J. M., MARJAMÄKI, M., ROSTEDT, A. JA KESKINEN, J. (2010). Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR). *Journal of Aerosol Science*, 41(8), 719 – 728. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850210001072>.